
В.А.ДЗИСЬКО ОСНОВЫ
МЕТОДОВ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

В. А. ДЗИСЬКО

ОСНОВЫ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ответственный редактор
канд. техн. наук А. А. С а м а х о в



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1983

Д з и с ь к о В. А. Основы методов приготовления катализаторов.— Новосибирск: Наука, 1983.

В монографии обобщены данные литературы и результаты собственных исследований, посвященных разработке научных основ приготовления катализаторов. Предложена классификация методов приготовления. Рассмотрены физико-химические основы методов получения катализаторов в лабораторном и укрупненном масштабах. Обсуждены достоинства и недостатки различных методов и целесообразность их использования для приготовления конкретных катализаторов.

Книга представляет интерес для специалистов в области синтеза катализаторов, сорбентов и других пористых тел, а также для аспирантов, студентов старших курсов.

Ил. 122. Табл. 92. Библиогр. 351.

В связи с широким применением каталитического синтеза промышленностью производится большое количество катализаторов, различающихся как химическим составом, так и методом приготовления. Однако вследствие разрозненности описания способов приготовления использование их зачастую затруднительно. Возможно, поэтому до сравнительно недавнего времени среди работников катализаторной промышленности было широко распространено мнение, что приготовление катализаторов является искусством и главенствующую роль при получении продукта с заданными свойствами играет личность работника, осуществляющего синтез («руки»), а не какие-либо рациональные основы. Между тем общий уровень химической науки позволяет наметить пути рационального выбора способа приготовления конкретного катализатора.

Целесообразность использования того или иного катализатора и метода его приготовления определяется экономическими показателями процесса, в котором он применяется: наилучшим является «тот, на котором при данном уровне техники и экономики можно получить наиболее дешевую продукцию требуемого качества» [1].

Для достижения удовлетворительных результатов катализатор должен обладать рядом свойств, обеспечивающих рентабельность его использования, а именно: а) высокой активностью и селективностью, б) оптимальной величиной и доступностью поверхности активного компонента, в) достаточной устойчивостью к действию ядов и высоких температур, г) достаточной прочностью и д) оптимальными гидродинамическими характеристиками, которые обусловлены размером, формой и плотностью зерен катализатора [2, 3].

Активность и селективность катализатора определяются прежде всего его химическим и фазовым составом [4], который зависит не только от природы и количества вводимых ингредиентов, но в значительной мере и от способа приготовления. К методам приготовления катализаторов предъявляется ряд требований: они должны обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданными химическим и фазовым составом, величиной поверхности и оптимальной пористой структурой; быть возможно более простыми, экономичными

и давать воспроизводимые результаты. Кроме того, процесс приготовления должен гарантировать безвредность для окружающей среды, т. е. предусматривать полное исключение попадания в нее вредных побочных продуктов [5, 6]. Выполнение этих требований зачастую сопряжено с большими трудностями вследствие их противоречивости. Например, для повышения степени использования поверхности активного компонента необходимо увеличивать размер пор и уменьшать размер зерен катализатора, но при этом уменьшаются размер поверхности и насыпной вес и увеличивается гидравлическое сопротивление системы, что, в свою очередь, обуславливает снижение ее производительности.

В соответствии с изложенными требованиями, предъявляемыми к катализаторам и методам их приготовления, процессы синтеза всех катализаторов можно разделить на три этапа: 1) приготовление исходных веществ; 2) получение активного компонента («вещества»); 3) переработка его в товарный катализатор («изделие»).

Промышленные катализаторы весьма разнообразны и по механизму действия, и по составу, и по условиям использования. Для многих процессов активность катализаторов обусловлена образованием химического соединения или твердого раствора между компонентами и поэтому определяется глубиной их взаимодействия. В других случаях взаимодействие не обязательно или даже вредно. Поэтому для приготовления катализаторов используется много исходных веществ и способов. Мы рассмотрим некоторые наиболее типичные способы получения оксидных и металлоксидных катализаторов. Металлические катализаторы в монографию не включены, так как они подробно изучены в работах акад. Д. В. Сокольского и его школы.

Наиболее употребительные способы получения катализаторов можно разделить на три основных класса. К первому отнесем методы, включающие стадии гелеобразования и осаждения, ко второму классу — методы, базирующиеся на термическом разложении исходных веществ. Этот класс можно разделить на две группы: разложение чистых солей, летучих кислот, их смесей или гидроксидов и разложение солей, находящихся внутри объема пор или адсорбированных на поверхности носителя. В последней группе можно выделить случаи, когда между компонентами, находящимися в растворе или на поверхности носителя, имеет место взаимодействие и когда таковое отсутствует. К третьему классу отнесем методы, основанные на механическом смешении компонентов: смешение сухих и гелеобразных компонентов («сухое смешение») и смешение в присутствии воды или жидкости, способствующей более полному взаимодействию между компонентами, так называемое «мокрое смешение» [5]. Во многих случаях активный компонент готовят с использованием реакций, относящихся к разным классам, и применяемый метод трудно отнести к той или иной группе. Тогда приходится прибегать к произвольному включению метода в наиболее близкую группу.

Целью настоящей монографии является не детальное описание отдельных способов получения тех или иных конкретных катализа-

торов, а выявление закономерностей формирования некоторых практически важных катализаторов на основании данных, имеющихся в литературе.

Автор выражает глубокую благодарность канд. техн. наук А. А. Самахову, канд. техн. наук В. Б. Френелову, М. С. Борисовой, канд. хим. наук Л. Г. Симоновой и канд. хим. наук Л. Т. Цикоза за обсуждение рукописи и ценные замечания, инженеру Т. В. Замулиной за большую помощь в подготовке рукописи, а также сотрудникам библиотеки Института катализа, принимавшим большое участие в подборе литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтер В. А. Проблема научного предвидения и подбора лучшего катализатора.— В кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа. Киев: Наукова думка, 1973, с. 6.
2. Боресков Г.К., Чесалова В.С. Производство промышленных катализаторов.— Хим. пром-сть, 1960, № 6, с. 476—482.
3. Boreskov G. K. Scientific basis of catalysts preparation.— In: Preparation of Catalysts/Ed. by Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. Amsterdam — Oxford — New York, Elsevier Sci. Publ. Co, 1976, p. 223—250.
4. Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, с. 5.
5. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 343—380.
6. Дзисько В. А. Влияние способа приготовления на свойства катализаторов. Выбор оптимального метода.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 257—263.

СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ ТРЕБОВАНИЯ

Для синтеза катализаторов применяют разнообразные исходные вещества. Наиболее обычные — это соли каталитически активных металлов, золи, оксиды, силикаты и алюминаты щелочных или щелочноземельных металлов и различные природные минералы, используемые как носители и компоненты. Выбор исходных веществ определяется прежде всего составом будущего катализатора, а также рядом других соображений, в том числе легкостью гидролиза и, следовательно, возможным содержанием продуктов неполного гидролиза в катализаторе, содержанием примесей, дефицитностью вещества и его ценной. Однако прямого влияния на выбор сырья последние параметры не оказывают. Например, во многих случаях используют сравнительно дешевые сернокислые соли, однако это далеко не всегда оправдывается, так как, во-первых, основные сульфаты сравнительно трудно гидролизуются, в результате чего последующие продукты содержат повышенное количество основных солей, что отрицательно сказывается на некоторых свойствах готового продукта. Кроме того, отходы — сернокислые соли, образующиеся на следующей стадии, — чаще всего не представляют большой ценности, а обезвреживание или утилизация их затруднительны. Поэтому выгоднее в качестве сырья использовать азотнокислые соли, несмотря на их более высокую цену.

Во многих случаях исходные вещества могут быть источником внесения в катализатор нежелательных примесей в неконтролируемых количествах. Это может приводить как к снижению активности в отношении основной реакции, так и к повышению выхода побочных продуктов. Например, включение в состав оксида алюминия, алюмокремневого или кремнециркониевого катализатора небольших количеств ионов натрия, что вполне возможно при получении этих катализаторов из алюмината или силиката натрия, обуславливает резкое снижение активности в реакциях кислотного характера (рис. 1.1 и 1.2) [1, 2].

Большое влияние примесей ионов щелочных металлов наблюдается и для катализаторов окислительно-восстановительного характера. Например, одним из компонентов сложных катализаторов

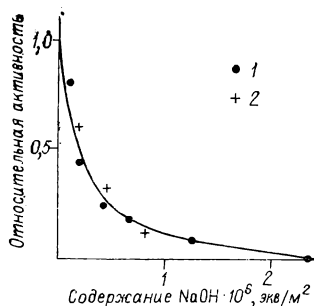


Рис. 1.1. Влияние NaOH на активность γ - Al_2O_3 (1) и θ - Al_2O_3 (2) в реакции дегидратации *n*-бутанола [4].

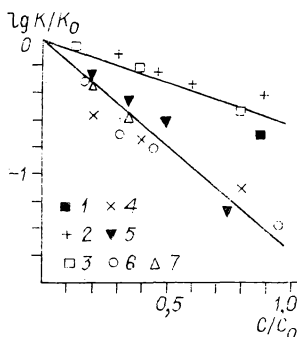


Рис. 1.2. Влияние степени отравления кислотных мест (C/C_0) на логарифм относительной скорости реакции ($\lg K/K_0$) [2].

1—3 — алюмокремневые катализаторы; 4—6 — кремнециркониевые; 7 — кремнемагnezияльные.

окислительного аммонолиза пропилена является кремнекислота, вводимая в виде силиказоля, который может содержать то или иное количество соединений натрия и алюминия. Исследование [3] показало, что даже небольшая примесь ионов Na^+ обуславливает снижение константы скорости окислительного аммонолиза пропилена (табл. 1.1). Содержание в катализаторе больше 0,1 % Na^+ снижает его селективность в отношении образования нитрила акриловой кислоты (НАК) и увеличивает выход продуктов глубокого окисления и HCN (рис. 1.3). Это обстоятельство вызывает необходимость тщательной очистки силиказоля от ионов натрия.

Примесь соединений алюминия, которая может содержаться в силиказоле, получаемом из технического силиката натрия, также оказывает вредное влияние на свойства катализатора. Результаты исследования [3] показали, что включение в состав катализатора соединения алюминия в количестве $\leq 0,2\%$ (в пересчете на Al_2O_3) не оказывает заметного влияния на свойства катализатора. Повышение содержания Al_2O_3 сверх этого количества нежелательно: введение уже 0,5 % Al_2O_3 резко снижает селективность по НАК, и в продуктах реакции значительно возрастает содержание CO , CO_2 , ацетонитрила и HCN.

Таблица 1.1

Влияние содержания Na^+ на активность и селективность восьмикомпонентного катализатора окислительного аммонолиза C_3H_6 (по [3])

Na^+ , вес. %	Конверсия C_3H_6 , %	Константа скорости K_1 , с^{-1}	Селективность, %			
			НАК	$\text{CO}+\text{CO}_2$	HCN	ацетонитрил
<0,1	83—86	1,0	83,2	10,0	2,3	1,7
0,47	75—82	0,48	79,0	13,1	4,9	1,5

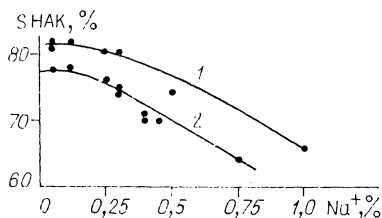


Рис. 1.3. Влияние содержания Na^+ в катализаторе на его селективность в процессе окислительного аммонолиза пропилена [3].

Состав газовой смеси, %: C_3H_8 — 5, NH_3 — 6; температура реакции 450°C ; 1 — конверсия 80%; 2 — конверсия 88%.

Еще острее стоит проблема примесей при использовании в качестве исходных материалов для приготовления катализатора природных веществ, например диатомитов, трепелов, глин и т. п. По данным [4], диатомиты различных месторождений содержат от 1,2 до 6,5% Fe_2O_3 и от 2,6 до 16,4% Al_2O_3 . Содержание этих примесей может сильно изменяться даже в пределах одного и того же месторождения.

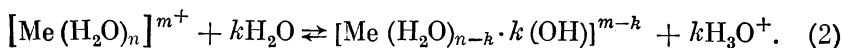
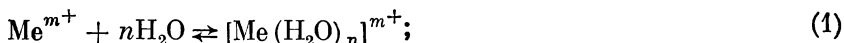
Включение примесей такого рода существенно изменяет активность и особенно селективность некоторых катализаторов. Например, в случае медно-диатомитового катализатора для дегидрирования спиртов использование в качестве исходного вещества диатомита, содержащего Al_2O_3 , обуславливает увеличение выхода олефинов и снижение выхода альдегидов. Это вносит существенные осложнения в технологию производства катализаторов, вынуждает перед использованием подвергать диатомит очистке от примесей (активации). Обычно активацию диатомита осуществляют обработкой его раствором кислоты, что создает значительные трудности, так как кислые растворы корродируют аппаратуру, возникает необходимость обезвреживания стоков и др. [5—7].

В других случаях, напротив, включение небольших количеств примесей посторонних веществ резко повышает активность. Так, введение в силикагель $<0,1\%$ Al_2O_3 или ZrO_2 значительно увеличивает активность силикагеля в реакции дегидратации спиртов. Это вызвано взаимодействием примеси с SiO_2 и образованием функциональных групп, обладающих свойствами сильной кислоты [7].

1. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ

Обычно исходными веществами для получения оксидных систем являются более или менее концентрированные растворы соответствующих солей, главным образом нитратов.

Для приготовления растворов исходных веществ можно либо использовать готовые кристаллические соли, либо получать их растворением соответствующих оксидов, гидроксидов, карбонатов и т. п. в кислотах или щелочах. Независимо от способа приготовления раствора при взаимодействии соли с водой происходит быстрая гидратация с образованием гидратированного катиона, который с течением времени гидролизуеться по схеме



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы, которые можно представить общей формулой $[\text{Me}(\text{OH})_m]_n^{k+}$, где величина n зависит от условий гидролиза и природы металла и может изменяться в широких пределах. Процесс полимеризации протекает во времени, поэтому в зависимости от «возраста» раствор соли может содержать частицы различного состава, который зависит от природы катиона и от условий: pH среды, температуры, концентрации и т. п. [7].

Глубина гидролиза исходных веществ может оказывать значительное влияние как на физические свойства осадков, так и на каталитические свойства получаемого катализатора. Например, уже давно было показано [8, 9], что размер частиц BaSO_4 зависит от возраста исходного раствора BaCl_2 : с увеличением продолжительности старения исходного раствора размер частиц осадка BaSO_4 возрастает.

Большой интерес представляет влияние условий гидролиза азотнокислого алюминия на кристаллическую структуру гидроксида алюминия. По данным Акитта и сотр. [10], в водном растворе соли алюминия возможно существование четырех видов катионов: а) мономерных — состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 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) октамерных — $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ и г) $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Изменением условий гидролиза, природы соли и концентрации ионов Al (III) в растворах состав их, т. е. доли комплексов той или иной степени полимеризации, можно варьировать в широких пределах [11—14].

Фазовый состав гидроксидов в значительной мере определяется составом полигидроксокомплексов (ПГК) и их содержанием в исходных растворах: при осаждении в одинаковых условиях, благоприятствующих образованию байерита, содержание этого гидроксида может быть существенно разным. Так, при осаждении при pH 10,5 и 80°C из растворов, содержащих преимущественно высокомолекулярные продукты гидролиза (Al_{13}), образуются преимущественно тригидраты — байерит и гидраргиллит; из растворов, содержащих более низкомолекулярные ионы — мономерные, димерные и неуставленного состава с числом атомов Al в комплексе $3 \leq p < 13$, образуется преимущественно псевдобемит (табл. 1.2).

Весьма интересно, что при осаждении гидроксида из растворов, содержащих много Al_{13} , байерит образуется быстро и формирование состава осадка, полученного при pH 10,5 и 80°C, завершается уже через 3 ч, в то время как в осадках, полученных из растворов, содержащих преимущественно мономерные комплексы, скорость образования байерита очень мала и характеризуется длительным индукционным периодом [15, 16]. Авторы [11—14] объясняют наблюдаемые явления сходством структуры байерита и комплекса Al_{13} , благодаря чему «направления фазовых превращений при старении

Т а б л и ц а 1.2

Зависимость фазового состава осадков гидроксида алюминия, полученных при pH 10,5 и 80°C, от состава исходных растворов [11, 14]

Состав ПГК	Доля ПГК	Фазовый состав (по данным РФА)	Содержание гидроксида, %
Al_{13}	0,8	Байерит	70
		Гидраргиллит	10
Al_p	0,0	Псевдобемит	20
$Al_1 + Al_2$	0,2	$(Al_2O_3 \cdot 1,6H_2O)$	
Al_{13}	0,5	Байерит	30
		Гидраргиллит	10
Al_p	0,3	Псевдобемит	60
$Al_1 + Al_2$	0,2	$(Al_2O_3 \cdot 1,4H_2O)$	
Al_{13}	0,2	Байерит	10
		Гидраргиллит	Следы
Al_p	0,6	Псевдобемит	90
$Al_1 + Al_2$	0,2	$(Al_2O_3 \cdot 1,4H_2O)$	

Примечание. Al_1 и Al_2 — мономер и димер соответственно; Al_p — полимер (ПГК) неустоановленного состава, где $3 \leq p < 13$; Al_{13} — ПГК состава $[Al_{13}O_4(OH)_{24} \cdot (H_2O)_{12}]^{7+}$.

осадков оказываются запрограммированными еще на стадии поликонденсации акваионов Al^3 » [14].

Следует, однако, отметить, что высокомолекулярные ПГК, например Al_{13} , образуются только в определенных условиях: при старении в течение нескольких суток частично нейтрализованных исходных растворов при высоких pH (10,5) и температурах (80°C). В свежеприготовленных кислых растворах азотнокислой соли имеются только мономерные молекулы (Al_1). Поэтому в обычных условиях приготовления гидроксида описанные процессы не играют заметной роли, и первичным продуктом осаждения является гидрогель псевдобемита. Предварительная обработка растворов с целью получения максимальной концентрации ПГК Al_{13} может представлять большой интерес для получения гидроксида, состоящего преимущественно из байерита.

Аналогичный процесс поликонденсации претерпевают и акваионы Fe^{3+} . Авторы [17] выделяют 3 области степеней нейтрализации исходного раствора $\kappa = C_{OH}/C_{Me}$: при $\kappa = 0-0,3$ в растворах преобладают мооядерные комплексы металла типа Me_1 ; при $\kappa = 0,3-1,5$ комплексы содержат ≤ 10 атомов металла; при большей степени нейтрализации образуются коллоидные частицы.

Поликонденсация ионов Fe и Al в смешанных растворах солей протекает последовательно: в интервале значений $\kappa = 0-0,6$ происходит конденсация только ионов железа. Весь алюминий в этой

области находится в виде мономерных ионов, конденсация которых происходит в пределах $\kappa = 0,6-0,8$. При $\kappa > 1,8$ образуется золь Al_q , а доля $Al_1 + Al_2$ уменьшается. Благодаря этому смешанные алюможелезные ПГК не образуются, и осадки представляют собой механические смеси гидроксидов, а твердые растворы возникают только после прокаливании.

Осадки, получаемые из смешанных растворов солей $Al(III)$ и $Cr(III)$ с отношением $Al/Cr > 3$, состоят из $\gamma-AlOOH$ и другой фазы, межплоскостные расстояния которой несколько меньше, нежели у чистого $\alpha-CrOOH$. У образцов с отношением $Al/Cr \leq 3$ линии $\gamma-AlOOH$ отсутствуют. На этом основании авторы заключили, что неидентифицированная ранее фаза является твердым раствором $Al(III)$ в $\alpha-CrOOH$, а исходный раствор солей $Al(III)$ и $Cr(III)$ содержит наряду с индивидуальными солями и смешанные $Al - Cr$ ПГК [18—20]. Образование полигидроксикомплексов наблюдалось также в растворах солей железа, хрома и др. [20—22].

Весьма интересные результаты были получены в работах Ионе с сотр. [23—25], в которых исследовалось влияние частичного гидролиза ионов переходных металлов на активность цеолитных катализаторов, содержащих эти ионы. Установлено, что катализаторы, полученные ионообменом цеолитов типа Y с ионами меди при $pH < 4$ и $> 9,5$, когда в растворе присутствуют мономерные ионы Cu^{2+} , обладают низкой активностью, практически не отличающейся от активности щелочного цеолита. Образцы, полученные из частично гидролизованных растворов и потому содержащих полимерные ионы меди, на 3—4 порядка активнее (рис. 1.4). Это объясняется тем, что мономерные ионы входят в решетку цеолита, образуя малоактивную систему. Полимерные ионы, напротив, не входят в решетку цеолита, и активность их близка к активности оксида меди. Аналогичные

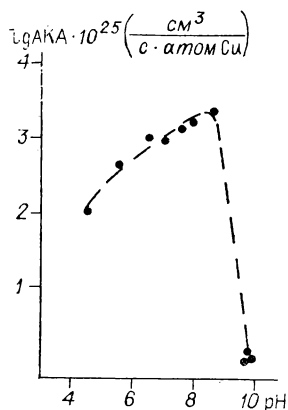


Рис. 1.4. Зависимость каталитической активности меди в реакции окисления CO от pH пропиточного раствора (по [24]).

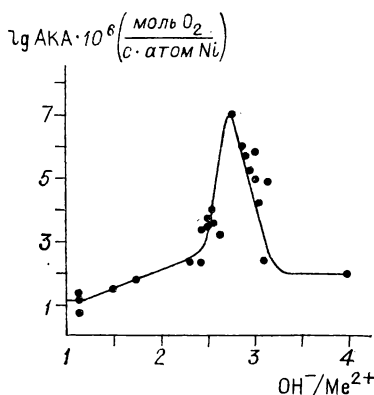


Рис. 1.5. Влияние степени гидролиза (OH^-/Me^{2+}) на каталитическую активность ионов никеля в реакции окисления CO [24].

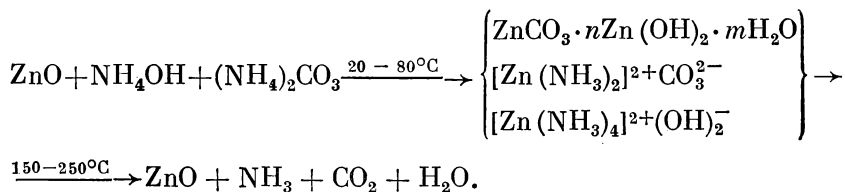
результаты получены и для катализаторов на основе цеолитов в Ni-форме (рис. 1.5), у которых наиболее высокая активность достигается в случае частично гидролизированных ионов при отношении $\text{OH}^-/\text{Ni}^{2+}$, равном 2,6—3,0 [24].

Влияние степени гидролиза ионов в исходном растворе на свойства катализаторов еще мало изучено, и развитие этих работ представляет большой интерес.

В связи с необходимостью разработки методов приготовления катализаторов, исключающих вредные стоки и газовые выбросы, развиваются способы, базирующиеся на смешении оксидов или других соединений. Наиболее подробно исследовано формирование хемосорбентов на основе оксида цинка, предназначенных для глубокой очистки промышленных газов от сернистых соединений. Найдено, что «активность» этих продуктов зависит от величины поверхности ZnO и наиболее дисперсный оксид цинка образуется при термическом разложении карбоната цинка. Однако источники сырья для получения хемосорбента этим методом ограничены, что не дает возможности организовать крупномасштабное производство. Практически доступным сырьем оказался промышленный ZnO марки M_1 или M_2 . Однако он весьма грубодисперсен (поверхность всего 2—4 м²/г) и поэтому без дополнительной обработки для получения катализаторов или хемосорбентов непригоден.

Активация грубодисперсного оксида цинка возможна, если предварительно превратить его в аммиачно-карбонатное соединение, которое затем разложить при невысокой температуре. Согласно [26, 27], способ получения активных хемосорбентов из неактивного сырья состоит в следующем: в Z-образный смеситель заливают аммиачно-карбонатный раствор (АКР), содержащий по 9—11 вес. % NH_3 и CO_2 , и засыпают технический оксид цинка. Суспензию перемешивают при 70—80°C в течение 2 ч. Образовавшуюся пасту сушат при 100°C и прокалывают при 300°C, после чего таблетруют.

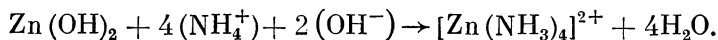
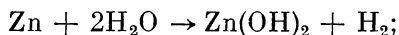
Механизм активации ZnO при такой обработке можно выразить следующей схемой:



Выделяющиеся при химическом разложении NH_3 и CO_2 улавливаются и снова возвращаются в процесс, обуславливая безотходность метода.

Кроме оксида цинка в качестве исходного вещества для получения хемосорбентов может быть использован металлический цинк [28]. Из неорганической химии известно, что металлический цинк непосредственно с аммиаком не взаимодействует. Растворение в водных растворах аммиака обусловлено взаимодействием поверхности

Zn с водой с образованием поверхностного гидроксида, который растворяется в аммиаке, освобождая поверхность Zn, реагирующую с новыми порциями воды. Процессы, протекающие при растворении цинка, можно выразить схемой



Таким образом, используя в качестве исходного сырья металлический цинк, можно получить такой же результат, что и при использовании оксида или гидроксида, однако скорость взаимодействия в этом случае на 2—3 порядка ниже [28].

2. ЗОЛИ И ПСЕВДОЗОЛИ. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ И СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

В настоящее время золи получили широкое и разнообразное применение в качестве как исходных веществ для получения катализаторов, сорбентов и носителей, так и компонентов катализаторов сложного состава.

По существующим представлениям, золь — это система частиц, взвешенных в дисперсионной среде. Размер частиц 30—1000 Å (рис. 1.6). Для придания системе устойчивости частицы стабилизируют введением ионов, сообщаящих им некоторый заряд. Форма частиц разнообразна, чаще всего встречается сферическая, как, например, у SiO_2 , но бывает и удлинённая, игольчатая (V_2O_5). Лучшее всего изучены силиказоли, у которых поверхность частиц SiO_2 покрыта силанольными группами и катионами, стабилизирующими систему [29, 30].

2.1. Свойства силиказоля

Свойства золей — их дисперсность, устойчивость и т. п. — могут оказывать существенное влияние на свойства конечных продуктов синтеза. Например, электронно-микроскопические и адсорбционные измерения показали, что величина поверхности силикагелей, получаемых из силиказолей и не содержащих значительных количеств ионов Na^+ , определяется размером частиц исходного золя [31—33]. Следовательно, формирование «элементов структуры» силикаксерогелей происходит на стадии образования частиц золя, и процессы, протекающие при превращении золя в гидро-, а затем и в ксерогель, оказывают сравнительно малое влияние на размер частиц исходного материала. Это утверждение, однако, справедливо только для золей, содержащих мало ионов натрия, как, например, золи 1—5 (табл. 1.3). При значительных концентрациях Na^+ , как в образцах 6 и 7 (1,4 и 1,17 % Na^+ в пересчете на 100 % SiO_2), в процессе обра-

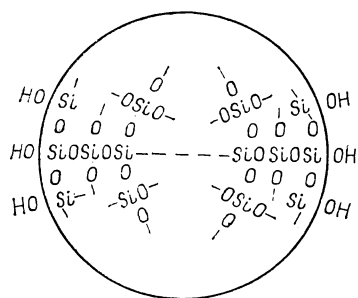


Рис. 1.6. Схематическое изображение частицы золя SiO_2 [29].

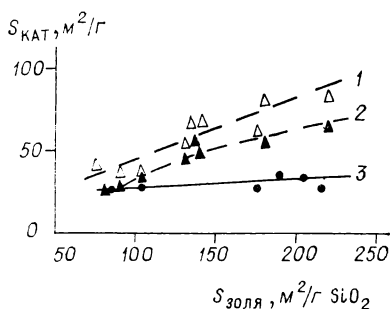


Рис. 1.7. Влияние дисперсности силиказоля на величину поверхности сложного промотированного катализатора синтеза НАК [3].

Температура прокалывания катализаторов, $^{\circ}\text{C}$:
1 — 550, 2 — 600, 3 — 650.

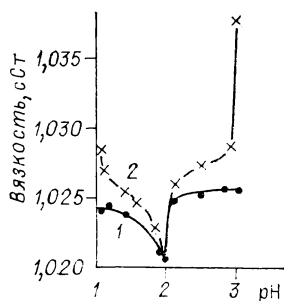


Рис. 1.8. Влияние pH золя на вязкость силиказоля с 0,5% SiO_2 [37].
1 — через 4 сут; 2 — через 13 сут.

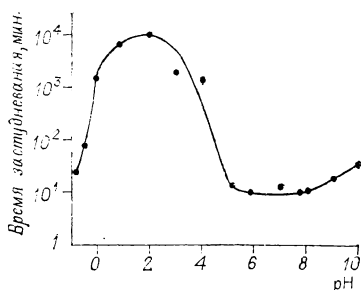


Рис. 1.9. Время застудневания золя кремневикислоты в зависимости от pH [37].
Концентрация SiO_2 : 5% (pH 1–5 и 8–10) и 2,5% (pH 5–8).

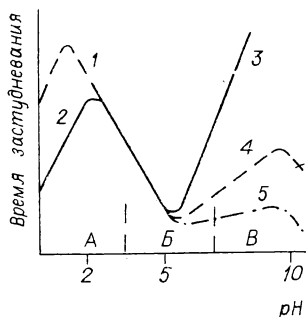


Рис. 1.10. Влияние pH на устойчивость системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ [29].

1 — 0,1 ppm F; 2 — 1,0 ppm F; 3 — в отсутствие соли; 4 — 0,1 н. соли; 5 — 0,2 н. соли. Области: А — метастабильность; Б — быстрая агрегация; В — рост частиц.

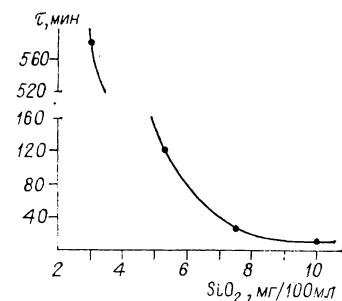


Рис. 1.11. Влияние концентрации SiO_2 на время до коагуляции золя (по [39]).

Таблица 1.3

Влияние дисперсности частиц золя на минимальный размер элементов структуры ксерогеля SiO_2 (по [31, 32])

Номер образца	Размер частиц, Å			Na ⁺ , %	Литератур- ные ссылки
	золя, по электронно- микроскопи- ческим данным	геля, по данным			
		электронно- микроскопи- ческим	адсорбци- онным		
1	80	80	70	—	[31]
2	100	—	107	—	[31]
3	40	—	45	—	[31]
4	95	—	115	—	[32]
5	101	—	123	—	[32]
6	85	—	185	1,4	[32]
7	173	—	248	1,17	[32]

Примечание. Значения $D_{\text{адс}}$ образцов 2,3 получены экстраполяцией к нулевым значениям содержания Na^+ .

зования ксерогеля происходит увеличение размера частиц в 1,5—2 раза по сравнению с размером частиц золя.

Свойства силиказоля оказывают существенное влияние и на различные свойства катализаторов сложного состава. Уже давно показано, что температура образования муллита в алюмокремневых катализаторах зависит от дисперсности частиц золя SiO_2 : при использовании молекулярно-дисперсной SiO_2 золя с частицами размером < 60 Å заметные количества муллита образуются уже при 900°C . В образцах, полученных из зольей со средним размером частиц 120 и 180 Å, такое же содержание муллита достигается при 1050 и 1100°C соответственно [34].

Даже в тех случаях, когда золь не принимает непосредственного участия в образовании активного компонента, свойства его существенно влияют на свойства катализатора. Как говорилось выше, в случае сложнопромотированного восьмикомпонентного катализатора для получения нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена присутствие в силиказоле ионов натрия в количестве $> 0,25\%$ (в пересчете на $100\% \text{SiO}_2$) резко ухудшает селективность процесса в отношении реакции образования НАК. Очень существенное влияние оказывает также дисперсность частиц золя. Изменение размера частиц SiO_2 обуславливает изменение величины поверхности активного компонента, что, в свою очередь, влияет на активность катализатора (рис. 1.7) [3]. Только после прокаливания при 650°C величина поверхности катализатора перестает зависеть от дисперсности золя. Это вызвано далеко идущим спеканием системы. Важным свойством является устойчивость золя при смешении его с солями (критическая концентрация коагуляции). Недостаточно устойчивый золь застудневает раньше окончания приливания солей активных металлов, вследствие чего затрудняется

размешивание, пульпа получается неоднородной, что приводит к ухудшению качества катализатора.

Золи обычно характеризуют размером частиц и их концентрацией в 1 мл. Размер частиц определяют электронно-микроскопически или по суммарной величине поверхности частиц. Для силиказоля последняя находится по хемосорбции NaOH из раствора и рассчитывается по эмпирическому уравнению $S = 32 V - 25$, где S — суммарная величина поверхности частиц золя, $\text{м}^2/\text{г}$; V — объем 0,1 н. раствора щелочи, затраченной на титрование некоторого объема золя, содержащего 1,5 г SiO_2 ; 32 и 25 — эмпирические константы [35]. Размер частиц рассчитывают по известному соотношению $D_r = 27,2 \cdot 10^3 / S$, где D_r — средний диаметр частиц и S — суммарная величина их поверхности [35].

Свойства силиказолей зависят от многих факторов, на которых мы остановимся ниже, и в частности от качества исходного силиката. Так, в работе [36] показано, что состав, т. е. отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (модуль), температура и продолжительность плавки силиката оказывают существенное влияние на устойчивость получаемого золя. Наиболее стабильные золи образуются из силикатов с модулем < 3 . Однако использование таких силикатов нецелесообразно вследствие необходимости большого количества катионообменника для обесщелачивания растворов. Повышение модуля более 4 обуславливает понижение устойчивости образующихся золей. По мнению Фролова и соавт. [36, 38], оптимальным является силикат с модулем 3—4. Целесообразна также дополнительная термообработка силикатов при 1450°C . Растворы силикатов, обработанных при этой температуре, отличаются высокой устойчивостью: не образуют осадков в течение длительного времени. Растворы силикатов, полученных при более низких температурах, с течением времени мутнеют и выделяют осадок [36—38].

Золи термодинамически неустойчивы, постепенно частицы агрегируются, образуя рыхлые агрегаты размером $500\text{—}1000 \text{ \AA}$ [29, 30]. Процесс агрегации с течением времени прогрессирует, приводя, в конце концов, к образованию геля. При этом вязкость золя постепенно возрастает, гель приобретает твердообразную консистенцию. Хотя, как показано выше, застудневание золя само по себе не влияет на структуру ксерогеля, однако оно имеет важное значение, так как определяет возможность получения однородного продукта с заданными свойствами. Это особенно важно для многокомпонентных систем, у которых микрон неоднородности состава могут оказывать большое влияние на активность и селективность катализаторов. Влияние концентрации золя, pH, состава среды и других факторов на изменение вязкости и скорости застудневания подробно изучено на примере золя SiO_2 .

Оказалось, что продолжительность жизни золя до застудневания сильно зависит от pH золя, содержания солей в дисперсионной среде и концентрации SiO_2 в нем: при изменении pH золя от 0 до 4 вязкость золя проходит через острый минимум при pH 2, положение

которого не зависит от возраста золя (рис. 1.8). Соответственно длительность жизни золя до застудневания при этом значении рН проходит через максимум (рис. 1.9) [37].

В присутствии солей устойчивость золя снижается: наличие в золе фтора в количестве только 1 части на миллион существенно снижает его устойчивость, а в присутствии 0,2 н. раствора соли золь неустойчив даже в области рН, в которой чистый золь абсолютно стабилен (рис. 1.10) [29]. Значительное влияние оказывают электролиты на критическую концентрацию коагуляции, что было установлено также в работе [38], в которой, кроме того, доказано, что двухвалентные катионы значительно более эффективны, нежели одновалентные.

Существенное влияние на скорость коагуляции золя оказывает также концентрация SiO_2 в золе: при увеличении содержания SiO_2 от 2 до 10 мг в 100 мл время коагуляции уменьшается более чем на порядок (рис. 1.11) [39].

Влияние рН и температуры коагуляции на продолжительность жизни золя до застудневания изучено в работе [32] на примере двух золей с разной дисперсностью. Показано, что при всех условиях для обеих золей время застудневания τ проходит через минимум при рН 5—6. Значение τ зависит от температуры и дисперсности золя: при увеличении температуры от 20 до 80°C скорость застудневания золя с частицами размером 40 Å возрастает в ~ 50 раз, а золя с частицами размером 100 Å — менее чем на порядок (табл. 1.4).

Аналогичные зависимости наблюдаются и при коагуляции алюмокремневых золей. Естественно, что для этой системы изучение кинетики застудневания имеет еще большее значение, так как возможное при слишком быстрой коагуляции возникновение неоднородности массы по составу может привести к значительному изменению каталитических свойств. Изучение показало, что так же, как и в случае силиказолей, скорость коагуляции алюмокремневых золей

Т а б л и ц а 1.4

Влияние рН и температуры коагуляции на время до застудневания силиказоля (τ) (по [32])

Температура коагуляции, °C				Температура коагуляции, °C			
20		80		20		80	
рН	τ , ч	рН	τ , ч	рН	τ , ч	рН	τ , ч
Суммарная $S = 686 \text{ м}^2/\text{г}$				Суммарная $S = 273 \text{ м}^2/\text{г}$			
4	96	4	1,75	4	240	4	18
5	17	5	0,3	5	98	5	14
6	17	6	0,15	6	92	6	14
7	20	8	4,0	7	160	7	45
8	30						
9	410						

зависит от температуры, рН среды и концентрации электролита в растворе. Здесь также наблюдается четко выраженный минимум времени до застудневания, однако положение его значительно смещено в сторону более высоких рН.

2.2. Способы получения золей

Получать золи и так называемые «псевдозоли» можно двумя противоположными методами [29, 30]: пептизацией геля и конденсацией молекулярно-дисперсных кремнекислот или основных солей в сравнительно крупные частицы желаемого размера. Настоящий раздел не ставит целью исчерпывающее описание всех методов получения силика- и алюмосиликагелей, поскольку эти сведения можно найти в специальных работах. Мы коснемся вопроса о влиянии способов получения золей лишь постольку, поскольку это необходимо для дальнейшего изложения.

Метод пептизации состоит из следующих основных стадий: 1) получение геля; 2) отмывка геля от избытка осадителя и солей — продуктов взаимодействия реагентов; 3) пептизация геля; 4) наращивание частиц и 5) концентрирование золя до нужной степени.

В частном случае получения силиказоля первая стадия обычно осуществляется взаимодействием растворов силикатов натрия или калия (жидкого стекла) и кислоты. При этом вначале образуется золь SiO_2 , который более или менее быстро (в зависимости от рН, концентрации SiO_2 , температуры и т. п.) застудневает в гель. По истечении некоторого времени, необходимого для завершения процесса коагуляции, гель измельчают и промывают. Промытый гидрогель пептизируют нагреванием со слабым раствором щелочи или аммиака. Полученный таким образом разбавленный силиказоль после наращивания частиц до желаемого размера подвергают концентрированию до желаемой концентрации нагреванием под небольшим вакуумом при температуре не более 60°C .

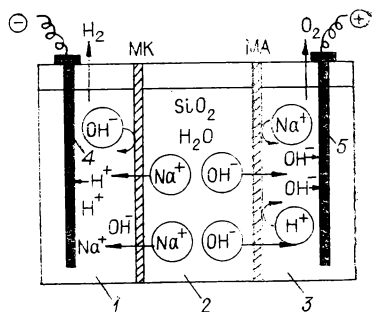
Метод не нашел широкого распространения, вероятно, вследствие того, что требует сравнительно больших объемов аппаратуры, а степень использования кремнекислоты невелика.

Метод конденсации. В противоположность предыдущему методу получения золей, базирующиеся на конденсации низкомолекулярной кремневой кислоты, получили широкое распространение. В принципе они состоят из следующих стадий: 1) удаление ионов натрия из технического силиката и получение низкомолекулярного золя; 2) наращивание частиц низкомолекулярного золя и 3) концентрирование золя.

Первую стадию можно осуществить различными способами: электродиализом, гидролизом эфиров кремневой кислоты и взаимодействием растворов щелочных силикатов с катионообменными смолами. Большое промышленное использование получил последний метод, и поэтому мы лишь очень коротко остановимся на первых двух.

Рис. 1.12. Схема электроионитового обезщелачивания жидкого стекла с катионитной и анионитной мембранами [40].

1 — катодная камера; 2 — средняя (рабочая) камера; 3 — анодная камера; 4 — катод; 5 — анод; МК — катионитная мембрана; МА — анионитная мембрана.



По методу, разработанному на Горьковском опытном заводе ВНИИНП, золь кремневой кислоты получают в электродиализаторе, схема которого показана на рис. 1.12. Аппарат состоит из трех камер, разделенных катионитной и анионитной мембранами. На катод и анод, расположенные в боковых камерах, подается напряжение постоянного тока. В среднюю камеру помещают раствор силиката натрия и заливают воду с небольшой добавкой щелочи для повышения ее электропроводности. Процесс основан на обезщелачивании силиката, обусловленном селективной пропускной способностью мембран: катионитная мембрана (МК) пропускает только катионы, которые из средней камеры направляются к катоду, а анионитная мембрана (МА) — только гидроксильные ионы, направляющиеся к аноду. Образующийся при этом золь кремневой кислоты остается в средней камере. В принципе метод должен исключать образование вредных стоков, так как получающиеся в процессе электродиализа NaOH и H_2SO_4 после концентрирования могут быть использованы в этом же производстве. Однако вследствие жестких требований, предъявляемых к золью в отношении содержания натрия и размера частиц, метод пока не получил распространения [40, 41].

Весьма чистый золь можно получать гидролизом тетраэтоксисилана с последующим концентрированием образующегося золя. Однако и этот метод пока широко не используется [42].

Наибольшее применение получил ионообменный способ, по которому удаление катионов из силиката натрия производится путем ионообмена с катионообменной смолой в H^+ -форме. Для получения силиказолей с низким содержанием Na^+ ионообмен проводят при $\text{pH} \sim 2,5$. Метод состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) ионообменный процесс, в результате которого получают низкомолекулярный золь (НМЗ); 3) наращивание частиц золя; 4) концентрирование золя до нужной степени. После израсходования емкости катионита его необходимо регенерировать обработкой разбавленным раствором минеральной кислоты.

Ионообменный процесс можно реализовать двояко: в неподвижном слое катионита и в суспензионном режиме. В первом случае раствор силиката натрия пропускают через неподвижный слой катионита, загруженного в вертикальные колонны. Концентрация SiO_2 в растворе составляет всего $\sim 3\%$, так как при более высокой концентрации золь, попадая в неблагоприятную зону pH , может скоагулировать на катионите и вызвать его дезактивацию. Более подробное описание процесса получения золя этим способом при-

ведено в [43]. Во втором случае процесс можно оформлять различным образом [44], в частности, используя для суспендирования ионообменной смолы в растворе силиката обычный реактор с мешалкой. Так, в наших работах в реактор заливали определенный объем деминерализованной воды, вводили необходимое количество ионообменной смолы (КУ-2-8) и постепенно прибавляли 18%-ный раствор силиката натрия со скоростью ~ 350 г $\text{SiO}_2/\text{г-экв Н}^+\cdot\text{ч}$, поддерживая $\text{pH} \sim 2,5$. Концентрация НМЗ, получаемого этим способом, может быть примерно в 2 раза выше, чем в первом случае [3].

Стабилизация силиказолей. При прочих равных условиях стабильность золя зависит от размера и концентрации частиц SiO_2 в единице объема. Низкомолекулярный золь состоит из полимерных частиц SiO_2 диаметром 25—30 Å. Такой золь нестабилен и при концентрации частиц более $\sim 10^{17}$ в 1 см³ золя или температуре выше 10—12°C через несколько дней коагулирует. Кроме того, столь высокодисперсный золь не всегда пригоден для использования, например, в качестве компонента катализатора синтеза НАК. В соответствии с требованиями потребителей силиказоли, выпускаемые промышленностью, должны содержать 30—50 мас. % SiO_2 и не более 10^{16} частиц размером 150—200 Å в 1 см³ золя. Поэтому одной из стадий получения стабильного силиказоля является наращивание частиц до нужного размера, которое производится путем постепенного добавления НМЗ к подщелоченной воде или «золь-затравке» при pH 7—11 (предпочтительно 8—10) и температуре 95—100°C, так как при более низких pH рост частиц происходит очень медленно, а при $\text{pH} \sim 10$ становится заметным обратный процесс — растворение частиц SiO_2 . Наращивание частиц НМЗ можно осуществлять двумя методами: при постоянной концентрации SiO_2 и постоянном объеме системы.

По первому способу вначале получают «затравку» кипячением подщелоченного НМЗ с обратным холодильником, при котором происходит рост первичных частиц. В начале процесса частицы растут быстро, а через ~ 5 ч после достижения величины 80 ± 10 Å практически больше не изменяются. Для дальнейшего увеличения размера частиц к «затравке» постепенно при кипячении прибавляют НМЗ. После достижения заданного размера частиц золь упаривают до нужной концентрации.

По второму методу золь получают при постоянном объеме путем постепенной подпитки затравки низкомолекулярным золем, с одновременным удалением воды, вводимой с НМЗ. Скорость приливания НМЗ должна равняться скорости удаления воды. Для получения золя с заданными свойствами — концентрацией, размером и плотностью частиц — надо соблюдать некоторые условия, в частности скорость прибавления низкомолекулярного золя не должна быть больше скорости расходования НМЗ на наращивание частиц, в противном случае может возникнуть некоторая концентрация SiO_2 , при которой станет возможным образование новых зародышей,

что приведет к возникновению полидисперсности и соответственно снижению среднего размера частиц. Согласно [45], максимальная скорость подпитки, при которой еще не происходит образования новых зародышей, зависит от величины частиц и их концентрации в золе и определяется следующим соотношением: $W_t = K S_t C_t$, где W_t — максимальная скорость подпитки во время t , г $\text{SiO}_2/\text{мл} \cdot \text{ч}$; K — определяемая предварительно константа, равная при 100°C примерно $0,005 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; S_t — удельная поверхность частиц в момент t , $\text{м}^2/\text{г} \text{SiO}_2$; C_t — концентрация SiO_2 в золе в момент t , $\text{г}/\text{мл}$.

И тем, и другим способом можно получать силиказоли с желаемыми свойствами, и выбор метода определяется конкретными условиями данного производства.

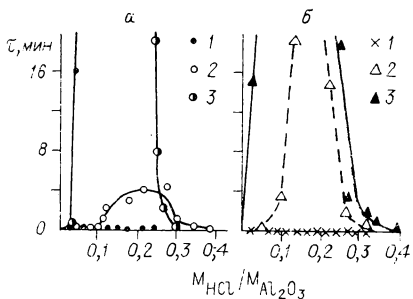
2.3. Влияние условий получения на свойства псевдозолей гидроксида алюминия

В ряде случаев исходным материалом для получения оксида алюминия является псевдозоль гидроксида алюминия, представляющий собой тонкодисперсную суспензию гидратированных частиц псевдобемита в растворе основной соли. Псевдозоль получают пептизацией аморфного оксида или слабоокристаллизованного гидроксида. Весьма важным свойством псевдозоля, определяющим возможность формирования, является скорость его коагуляции. Кроме концентрации, дисперсности и температуры, скорость застудневания зависит от состава дисперсионной среды, содержания в ней пептизатора, а также степени отмывки гидроксида от солей. Исследование влияния степени отмывки на пептизируемость гидроксида алюминия показало, что хорошо отмытый гидрогель, содержащий $\leq 0,4\% \text{ Na}_2\text{O}$, пептизируется малыми добавками HCl . Ухудшение степени отмывки обуславливает сужение интервала молярных отношений $\text{HCl} : \text{Al}_2\text{O}_3$, при которых образуются псевдозоли. Непромытый гидроксид не пептизируется (рис. 1.13).

Интенсивность коагулирующего действия солей зависит от их химической природы, в основном от природы аниона, катионы оказывают значительно меньшее влияние. По скорости коагуляции все исследованные в [46] электролиты можно разделить на три группы. В первую группу авторы включают соединения, действующие наиболее эффективно: NaOH , H_2SO_4 и соли двухосновных кислот (серной,

Рис. 1.13. Влияние содержания NaNO_3 и Na_2SO_4 на продолжительность затвердевания псевдозоля при различных соотношениях HCl и Al_2O_3 [46].

α — псевдозоль 107: 1 — до промывки, влажность 84,5%, Na_2O 32%; 2 — первая проба, влажность 89,6%, Na_2O 2,2%; 3 — после промывки, влажность 86,6%, Na_2O 0,41%; β — псевдозоль 108: 1 — до промывки, влажность 83,5%, Na_2O 30% и SO_3 37%; 2 — первая проба, влажность 91,6%, Na_2O 3,2% и SO_3 1,7%; 3 — после промывки, влажность 90,2%, Na_2O 0,05%, SO_3 0,0%.



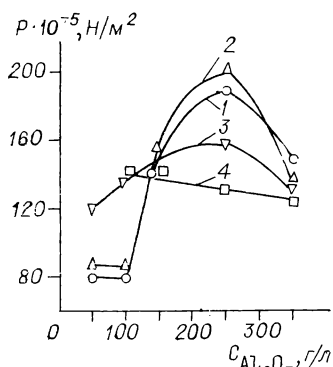


Рис. 1.14. Изменение прочности гранул P в зависимости от концентрации Al_2O_3 и кислоты (для окристаллизованного псевдобемита) [47]. Содержание HNO_3 , моль/моль Al_2O_3 : 1 — 0,063; 2 — 0,12; 3 — 0,3; 4 — 0,4.

не пептизируется, а при недостаточной отмывке требует завышенного количества кислоты для перехода в псевдозоль [46].

На свойства оксида алюминия, получаемого коагуляцией псевдозоля, его поверхность, пористую структуру и прочность могут оказывать влияние свойства исходного гидроксида, количество введенной кислоты, концентрация гидроксида в псевдозоле и др. В работе [47] исследовано влияние этих параметров на структуру оксида алюминия, полученного формованием трех образцов псевдозоля, различающихся концентрацией Al_2O_3 , количеством введенной кислоты и степенью окристаллизованности исходного гидроксида. Оказалось, что увеличение степени окристаллизованности исходного гидроксида обуславливает образование большого объема крупных пор и смещение преобладающих радиусов в сторону больших значений. Увеличение концентрации Al_2O_3 в псевдозоле от 110 до 360 г $Al_2O_3/л$ мало влияет на пористую структуру продукта, но сильно — на его прочность, которая имеет четко выраженный максимум при содержании 250 г $Al_2O_3/л$ (рис. 1.14). Абсолютная величина максимума зависит от количества вводимой кислоты, достигая наибольшего значения для молярного отношения $HNO_3 : Al_2O_3 = 0,12$. При отношении $HNO_3 : Al_2O_3$, равном 0,4, максимум исчезает, а прочность снижается примерно в 2 раза.

3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ

В настоящее время все большее применение находят синтетические носители, которые, хотя и более дорогостоящие, чем носители, получаемые из природных материалов, обладают рядом преимуществ по сравнению с последними. К таковым относятся постоянство химического состава, отсутствие или очень малое количество примесей, оказывающих вредное влияние на свойства катализатора, базирующегося на этом носителе; возможность регулирования величины поверхности и пористой структуры, что позволяет создавать катализа-

торы с оптимальной структурой; возможность получения катализаторов в виде гранул заданных формы, размеров и др. Рассмотрим свойства некоторых наиболее употребительных носителей.

3.1. Силикагель

В последние десятилетия широкое применение в промышленности нашел силикагель как адсорбент и как носитель для различных каталитически активных веществ: металлов — платины, палладия и др.; оксидов — пятиоксида ванадия и др.; солей, кислот и оснований — в процессах окисления, гидрирования, гидратации, полимеризации и многих других.

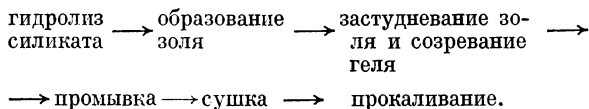
Столь широкое использование силикагеля в качестве носителя обусловлено целым рядом свойств, главными из которых являются следующие: 1) незначительная собственная каталитическая активность, вследствие чего вероятность протекания нежелательных побочных реакций, например изомеризации, полимеризации и др., значительно меньше, чем на других носителях; 2) высокая термостойкость, вследствие чего он может быть использован в широком интервале температур; 3) возможность в больших пределах изменять величину поверхности и пористую структуру, что позволяет сравнительно легко получать желаемую текстуру, оптимальную для данного процесса.

Так, варьируя условия образования и последующей обработки, можно изменять основные параметры структуры силикагеля следующим образом [48]:

объем пор, см ³ /г	0,3—2,5;
удельная поверхность, м ² /г	5—750;
средний радиус пор, А	10—10 ³ ;
насыпная плотность, г/см ³	0,15—0,9.

Существует много способов получения силикагеля, из них наиболее распространены: а) метод, основанный на взаимодействии щелочного силиката и кислоты с образованием золя, со временем превращающегося в гель, и б) методы, включающие осаждение коагеля.

Первый метод подробно описан в многочисленных статьях и нескольких монографиях [7, 37, 39, 49], поэтому мы очень кратко остановимся на некоторых результатах. Метод включает следующие стадии:



Исследователями показано, что на величину поверхности силикагеля оказывают влияние концентрация реагентов, pH золя, продолжительность созревания, температура и pH промывных вод. На основании результатов различных работ можно сделать следующие выводы: 1) изменение величины поверхности силикагеля с концентрацией реагентов зависит от pH золя: в случае зольей с $\text{pH} \leq 4$ за-

висимость величины поверхности от концентрации SiO_2 в золе проходит через максимум; при $\text{pH} > 4$ величина $S_{\text{уд}}$ не зависит от концентрации SiO_2 или при увеличении концентрации снижается; 2) в свою очередь, кривая зависимости величины $S_{\text{уд}}$ силикагеля при повышении pH проходит через максимум, положение которого определяется концентрацией SiO_2 в золе; 3) влияние продолжительности старения зависит от pH золя: при $\text{pH} \leq 6,5$ величина поверхности не зависит от продолжительности старения, при большем pH $S_{\text{уд}}$ с течением времени снижается; 4) pH промывной воды оказывает действие, аналогичное действию pH золя: при низких значениях pH образуется силикагель с высокоразвитой поверхностью, использование промывной воды с $\text{pH} > 7$ уменьшает $S_{\text{уд}}$ силикагеля; эти изменения вызваны сорбцией катионов; изменение pH промывных вод, приводящее к удалению сорбированных катионов, обуславливает восстановление величины поверхности; 5) при повышении температуры промывки и старения величина поверхности снижается, особенно сильно в гидротермальных условиях, т. е. при температурах выше 100°C .

На стадии сушки обычно имеет место уменьшение размера поверхности, прогрессирующее с увеличением содержания катионов, длительности и влажности газовой среды. По мнению авторов [32], это вызвано переносом SiO_2 в места контактов между глобулами под действием градиента химических потенциалов.

По второму методу силикагель получают взаимодействием щелочного силиката с минеральной кислотой или аммонийной солью сильной кислоты с образованием коагеля SiO_2 . Процесс образования силикагеля состоит из следующих стадий:

гидролиз солей \rightarrow осаждение коагеля \rightarrow промывка \rightarrow сушка \rightarrow прокаливание.

Осаждение коагеля можно производить как при переменном, так и при постоянном pH периодическим и непрерывным способами. Если осаждение ведется в периодическом режиме при переменном pH , то по мере прибавления силиката pH пульпы возрастает, и структура осадка существенно изменяется: величина поверхности силикагеля монотонно убывает. В условиях постоянного pH величина поверхности в процессе осаждения не изменяется. Величина поверхности силикагелей, получаемых через коагель, зависит от температуры, скорости осаждения и содержания катионов в геле. Влияние этих факторов на свойства силикагелей, получаемых в условиях переменного или постоянного pH в периодическом или непрерывном режиме, несколько различается. В случае периодического режима наибольшее влияние на величину поверхности оказывает включение в состав образцов катионов: с увеличением содержания катионов величина поверхности экспоненциально снижается. Температура и концентрации растворов влияют постольку, поскольку изменяют содержание катионов в геле. Уменьшения количества катионов можно достичь, подвергая гидрогель ионообмену в растворе кислоты, ве-

Таблица 1.5

Влияние pH и температуры на свойства силикагелей, осажденных H_2SO_4 в непрерывном режиме при $C_{\text{сусп}} = 55-60 \text{ кг SiO}_2/\text{м}^3$ со скоростью, равной $(16-19) \cdot 10^{-3} \text{ кг SiO}_2/\text{м}^3$ суспензии с (по [51])

Номер образца	Условия осаждения		Условия обработки	Содержание Na ⁺ , %	Удельная поверхность, м²/г			$\gamma = \frac{S_{Na^+}}{S_{Ar}}$	Насыпная плотность, г/см³	Объем пор, см³/г
	t, °C	pH			гидрогель, S _{Na⁺}	ксерогель				
						S _{Na⁺}	S _{Ar}			
1	30	6,0	—	0,27	680	680	400	1,70	0,33	1,35
2	30	6,0	Отмыт H ₂ SO ₄	0,02	650	—	400	1,63	0,43	0,95
3	40	6,2	—	0,30	530	480	270	1,96	0,43	1,1
4	40	6,2	Отмыт H ₂ SO ₄	0,02	510	—	220	2,32	—	—
5	70	7,0	—	0,42	230	205	34	6,76	0,71	0,48
6	70	7,0	Отмыт H ₂ SO ₄	0,03	—	—	36	—	—	—
7	КСК, промышленный образец			0,04		310	300	1,03	0,43	0,35

Примечание. S_{Na^+} и S_{Ar} — удельные поверхности, определенные по адсорбции Na^+ и аргона.

личина $S_{\text{уд}}$ при этом возрастает соответственно количеству удаленных катионов [50].

В отличие от этого в случае силикагелей, полученных в непрерывном режиме, наблюдается некоторая зависимость величины поверхности от условий осаждения: при близких значениях содержания Na^+ величина поверхности с ростом pH и температуры снижается (табл. 1.5). Существенное влияние на величину поверхности ксерогелей SiO_2 , полученных обоими методами, оказывает скорость осаждения [51]: при уменьшении скорости сливания растворов от $75 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг SiO}_2/\text{м}^3$ суспензии с величина поверхности образца, измеренная по адсорбции аргона, уменьшается приблизительно в 15 раз (табл. 1.6).

Характерной особенностью силикагелей, получаемых через коагель непрерывным способом, является сравнительно большой объем тонких пор, доступных для ионов натрия и молекул воды и малоили недоступных для крупных молекул аргона. Как видно из табл. 1.7, в промышленном силикагеле КСК ультрамикропоры, доступные только для молекул воды и ионов Na^+ , т. е. размером около 3 \AA , отсутствуют. Образцы 1 и 2, осажденные при температуре $\leq 45^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \leq 6,4$, содержат некоторое количество тонких пор.

Повышение температуры и pH осаждения и особенно гидротермальная обработка гидрогеля обуславливают возникновение значительных различий в величинах $S_{\text{уд}}$ силикагелей, приготовленных различными методами.

Результаты исследований показывают, что размер первичных частиц силикагелей мало зависит от способа приготовления и сос-

Влияние скорости осаждения и природы электролита на величину поверхности и объем пор силикагеля, полученного в периодическом режиме (по [51])

Номер образца	Осадитель	Скорость осаждения $\times 10^3$, $\frac{\text{кг SiO}_2}{\text{м}^3 \text{ сусп.} \cdot \text{с}}$	Содержание Na ⁺ , мас. %	Удельная поверхность, м ² /г			$\gamma = \frac{S_{\text{Na}^+}}{S_{\text{Ar}}}$	Насынная плотность, г/см ³	Общий объем пор, см ³ /г
				гидро- гель, S _{Na⁺}	ксерогель				
					S _{Na⁺}	S _{Ar}			
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	0,03	430	400	400	1,1	0,14	3,8
2	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	0,01	350	310	25	14,0	0,38	1,12
3	NH ₄ NO ₃	75	0,04	350	330	300	1,16	0,16	3,2
4	NH ₄ NO ₃	5	0,04	350	270	23	15,2	0,56	0,62

тавляет ~ 40 Å. Для силикагелей, получаемых через коагель, характерно образование агрегатов, сильно различающихся по размерам и плотности упаковки. Пористое пространство между первичными частицами в таких агрегатах заполнено низкомолекулярной кремнекислотой (НМК), формирующей тонкопористую структуру, которая зависит от размеров агрегатов и соотношения между количеством агрегатов и НМК в системе.

Различия в структуре силикагелей, полученных через золь — гель и через коагель, обусловлены различием в механизме их формирования: в первом случае стадии гидролиза — конденсации и застудневания протекают последовательно, вследствие чего в данное время в системе находится только один вид частиц (или близкие виды), что приводит к образованию однородной структуры геля и ксерогеля. Силикагели, получаемые через коагель вследствие постепенного образования осадка, формируются в гетерогенной среде, и при протекании процессов образования кремневой кислоты, ее

Таблица 1.7

Влияние условий получения силикагеля в непрерывном режиме (по [52])

Номер образца	Условия получения		S_{Na^+} , м ² /г	Расчет по изотермам адсорбции						$V_{п'}$, см ³ /г
				H ₂ O		CCl ₄		Ar		
	t , °C	pH		$S_{БЭТ}$	V_M	$S_{БЭТ}$	V_M	$S_{БЭТ}$	V_M	
1	30—35	6,0—6,2	570	429	0,00	(250)	0,01	253	0,011	1,36
2	40—45	6,2—6,4	480	437	0,00	(145)		194	0,004	0,94
3	70—75	7,0—7,2	205	338	0,05	19	0,007	23	0,001	0,39
4	Промышленный образец РКК-2		310	—	—	250	0,000	313	0,000	0,96

Примечание. V_п — общий объем пор; V_м — объем микропор; S_{Na⁺} и S_{БЭТ} — удельные поверхности, определенные по адсорбции Na⁺ и паров Ag.

поликонденсации в золь и коагуляции золя в гель система одновременно содержит низкомолекулярную кремневую кислоту и крупные агрегаты ее частиц. Проникновение НМК внутрь агрегатов и коагуляция ее там в стерически ограниченном пространстве обуславливает появление ультрапор.

Возникновение тонкопористой структуры может оказывать влияние на свойства силикателя как осушителя и носителя. В первом случае наличие ультрапор повышает адсорбционную способность, особенно в области низких концентраций адсорбтива, и поэтому является желательным; во втором — обуславливает переход катализируемой реакции в диффузионную область и увеличение доли побочных реакций и потому нежелательно.

3.2. Оксид алюминия

Активный оксид алюминия широко используется в качестве адсорбента, носителя и компонента различных катализаторов, в том числе таких многотоннажных, как катализаторы риформинга, изомеризации и других процессов нефтепереработки. Наиболее распространенный метод получения активного Al_2O_3 базируется на осаждении гидроксида с последующим термическим разложением его. В последнее время интенсивно разрабатывается также метод, основанный на термическом разложении гидраргиллита. Рассмотрим кратко оба метода.

Получение активного оксида алюминия осаждением из раствора. По-видимому, в настоящее время этот метод является единственным, широко распространенным в практике. Схематически его можно представить следующим образом:

соль				
алюминия	→	старение,	→	грануляция → сушка → прокаливание.
+		промывка		
осадитель				

Исходными веществами могут служить алюминат натрия, азотнокислая, сернокислая и, реже, другие соли алюминия. В качестве осадителей используют растворы аммиака, NaOH и кислоты.

Электронно-микроскопические исследования [54, 55] показали, что свежесоажденный гидроксид состоит из частиц размером около 30 Å, объединенных в сферические или бесформенные конгломераты размером 300—500 и даже 1000 Å. При выдерживании свежесоажденного осадка в маточном растворе или воде гидроксид претерпевает ряд превращений. Сравнительно крупные частицы аморфной фазы исчезают, оставляя россыпь мелких частиц округлой формы размером около 30—40 Å.

Химическими анализами установлено, что нестаревшие осадки, отмывые от растворимых солей и высушенные при 110°C, содержат основные соли, количество которых зависит от условий осаждения. При увеличении pH, температуры и продолжительности старения

содержание основных солей уменьшается вследствие протекания гидролиза.

Свежеосажденный при невысоких температурах гидроксид аморфен или показывает слабовыраженную картину плохо окристаллизованного бемита, так называемого «псевдобемита». Одновременно с гидролизом происходит кристаллизация гидроксида. Химический состав, форма и размер частиц гидроксида зависят от условий старения: при повышенных температурах и невысоких рН образуются волокна или ажурные иголки, состоящие из 15—30 первичных частиц. При высоких рН образуются сравнительно крупные, до 20 мкм, частицы (соматоиды) тригидрата — байерита. Увеличение продолжительности старения обуславливает увеличение доли соматоидов.

Кинетические кривые кристаллизации гидроксида характеризуются индукционным периодом, продолжительность которого зависит от условий старения и кристаллической формы гидроксида: при повышении рН и температуры длительность индукционного периода уменьшается; в случае образования байерита продолжительность индукционного периода примерно на порядок больше, а скорость его формирования соответственно меньше, чем в случае псевдобемита. Подробнее влияние условий осаждения на свойства гидроксида изложено в гл. 2.

Кристаллическая структура и степень окристаллизованности гидроксида оказывают существенное влияние на пористую структуру и термическую устойчивость оксида алюминия. Проведенные нами детальные исследования показали, что ксерогель, образующийся при сушке аморфного геля гидроксида алюминия, обладает тонкопористой структурой, а кристаллический гидроксид — разнороднопористой с доступной поверхностью. Это можно объяснить тем, что при сушке под влиянием сил поверхностного натяжения аморфный или слабоокристаллизованный гидроксид сильно деформируется и сжимается. По мере увеличения степени окристаллизованности осадка сопротивление силам сжатия возрастает, в результате увеличивается пористость ксерогеля. Особенно сильное увеличение объема пор, в том числе крупных, наблюдается для образцов, содержащих байерит [16, 56, 57].

Величина поверхности и характер пористой структуры оксида алюминия зависят от фазового состава и дисперсности исходного гидроксида. Превращение псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале 300—750°C не сопровождается значительным изменением величины поверхности. Поэтому удельная поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прокаливанием псевдобемита, определяется поверхностью исходного материала [57, 58]. Высокая термостойкость такого оксида алюминия делает его весьма ценным компонентом катализаторов, эксплуатируемых при температурах выше 400°C.

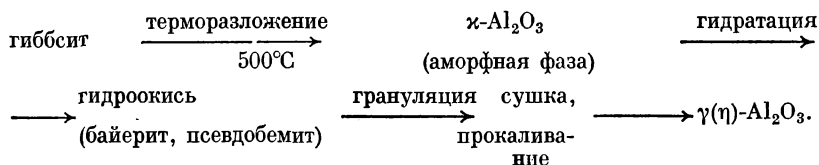
Изменение величины поверхности образцов, получаемых прокаливанием байерита, имеет более сложный характер: при повышении температуры до 200°C происходит резкое увеличение размера поверхности до 400—450 м²/г; в интервале температур 200—450°C величина поверхности практически постоянна, а при более высоких

температурах постепенно снижается. В отличие от наблюдавшегося для псевдобемита в данном случае величина поверхности $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ не зависит от величины поверхности гидроксида. Это обусловлено значительным изменением плотности при фазовом превращении байерит $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате которого происходит существенная реконструкция текстуры системы [58].

Использование гидроксида байеритной структуры в качестве исходного материала позволяет получать катализаторы с высоко-развитой, сравнительно доступной поверхностью, в которой благодаря большому объему крупных пор перенос реагирующих веществ и продуктов реакции совершается с достаточной скоростью. Однако следует иметь в виду, что фазовые превращения $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в θ -форму и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталитически неактивную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при прокаливании байерита происходят при температурах на $100\text{--}150^\circ$ ниже, чем при прокаливании псевдобемита. Следовательно, «температурный потолок» η -оксида алюминия ниже, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прокаливанием псевдобемита [53, 58].

Получение гидроксида алюминия термическим разложением гидраргиллита. В последние годы разрабатывается перспективный метод производства активного оксида алюминия термическим разложением тригидрата алюминия гидраргиллитной структуры, получаемого в процессе синтеза глинозема — промежуточного продукта при производстве алюминия.

Технологическая схема производства Al_2O_3 этим методом может быть выражена следующим образом:



В работах [59, 60] было исследовано влияние условий на фазовый состав, величину поверхности и текстуру продуктов термического разложения гипсбита (ПТ). Особенность метода состояла в том, что процесс проводился в импульсном режиме, т. е. при очень малом времени пребывания исходного материала в зоне высоких температур, благодаря чему удавалось избегать интенсивного спекания образующегося оксида.

Методом радиального распределения атомов установлено, что при полном разложении гипсбита ПТ представляют собой двухкомпонентную систему, состоящую из рентгеноаморфной и кристаллической форм Al_2O_3 . Структура кристаллической формы аналогична структуре $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, но характеризуется большей степенью разупорядоченности. Обе структуры состоят из октаэдров и тетраэдров, но упаковка их в ПТ по сравнению с $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ более разупорядочена. Глубина разложения и соотношение между рентгеноаморфной и кристаллической фазами зависят от условий разложения [60].

Важным свойством продуктов терморазложения является способность взаимодействовать с водой с образованием гидроксидов. Стадия гидратации необходима, так как не подвергнутый этой операции ПТ не формуется. В работе [60] гидратация производилась суспендированием в воде, доведенной до заданного рН, при температурах от 20 до 130°C при рН от 1,5 до 13,5; продолжительность процесса изменялась от 0,5 до 1000 ч.

Варьируя условия (рН, температуру и продолжительность гидратации), можно в широких пределах изменять величину поверхности и фазовый состав гидроксида (табл. 1.8). Оптимальными условиями для получения осадков с высоким содержанием (85%) байерита являются рН 9—10,5 и температура 100°C. Для получения осадков, содержащих 90% нордстрандита, гидратацию вели в 5%-ном растворе этилендиамина при 90°C. Достаточно высокие выходы псевдобемита (90%) достигаются только при низком рН ($< 3,5$) и температуре 130°C. При более высоких значениях рН (~ 7) и более низких температурах частично образуется байерит, и глубина гидратации низка. После окончания гидратации гидроксид формируют, сушат и прокаливают.

На основании изложенного можно сделать выводы, которые могут быть полезными при выборе метода приготовления гидроксида алюминия с заданными свойствами.

1. Слабокристаллизованный гидроксид, содержащий значительное количество основных солей, обладает малоразвитой поверхностью, ультратонкой пористой структурой и неудовлетворительной термостойкостью.

2. Осаждение при высоких рН и температурах позволяет получать гидроксид с высокоразвитой поверхностью, которая даже после длительного старения сохраняется на уровне 300—350 м²/г.

3. Характер пористой структуры, величина поверхности оксида алюминия и ее термостойкость в значительной мере зависят от фазового состава гидроксида: если плотность гидроксида близка к плот-

Т а б л и ц а 1.8

Условия получения различных форм гидроксида алюминия при гидратации ПТ [60]

Форма гидроксида	Условия гидратации			Выход синтезируемой формы, %	Свойства гидроксидов			
	t, °C	pH	время, ч		S _{уд} , м ² /г	п.п.п., %	Примеси	
							состав	%
Аморфная	70	2,0	3	90	10	32	NO ₃ ⁻	20
Псевдобемит	130	1,5—3,5	4	90	200	23	NO ₃ ⁻	0,2
Байерит	100	9,0—10,5	5	80—90	70	30	Na ₂ O	0,02
Нордстрандит	90	12,0	5	90	70	30	Na ₂ O	0,02
Гиббсит	40	13,5	6	20	6	15	Na ₂ O	0,6
»	100	13,5	6	20	60	25	Na ₂ O	0,4

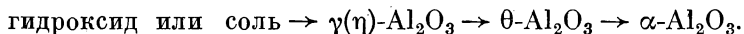
ности Al_2O_3 (бемит), то величина поверхности и пористая структура продукта мало отличаются от таковых исходного гидроксида.

Напротив, если при прокаливании происходит существенное увеличение плотности (как, например, для байерита), то наблюдается значительное увеличение размера поверхности и объема тонких пор.

Корунд. Кроме «активных» форм оксида алюминия в производстве катализаторов используется также α -форма — корунд, которая применяется в качестве носителя для ряда металлических катализаторов селективного окисления, например серебряного катализатора для получения окиси этилена окислением C_2H_4 . Корунд кристаллизуется в гексагональной системе: атомы алюминия находятся в октаэдрической координации относительно атомов кислорода. Гидроксильное покрытие поверхности в отличие от γ - и η -форм незначительное. Для обеспечения высокой селективности процесса в отношении целевого продукта к корунду как носителю предъявляют высокие требования — и к химическому составу, и к пористой структуре.

В зависимости от назначения, характера реакции, в которой будет использоваться катализатор, можно различать два типа носителей на основе корунда. К первому типу отнесем носители, характеризующиеся низкой поверхностью ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$), ко второму — с поверхностью $\leq 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Примером структур первого типа являются носители для серебряных катализаторов окисления этилена, второго типа — корунд, используемый в качестве носителя для никелевых катализаторов конверсии метана.

Корунд обычно получают термической обработкой различных гидроксидов или солей алюминия. Превращение происходит по схеме



Одновременно с химическими и полиморфными превращениями происходит изменение пористой структуры: рост первичных частиц и их агрегатов и соответственно уменьшение размера поверхности, объема и размера тонких пор, увеличение объема и размера макропор.

Результаты исследования влияния температуры и продолжительности прокаливания на фазовый состав, величину поверхности и пористую структуру образцов, полученных термическим разложением различных солей и гидроксидов, приведены в табл. 1.9. Как видно, во всех случаях при температуре ниже 1000°C образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не происходит. Появление фазы корунда при 1000°C наблюдается только при разложении азотнокислой соли, но и в этом случае величина поверхности еще сравнительно велика ($8,6 \text{ м}^2/\text{г}$). Даже после прокаливании при 1300°C величина поверхности все еще больше $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксиды, получаемые разложением сульфата и хлорида, более термостойки, хотя в случае сульфата присутствие α -формы фиксируется уже после прокаливании при 1100°C , величина поверхности составляет $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, а после прокаливании

Фазовый состав и свойства Al_2O_3 , полученного из солей алюминия и гидраргиллита (по [61])

Исходное вещество	Условия прокаливания		Фазовый состав продуктов прокаливания	Размер, мкм		Величина поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
	$t, ^\circ\text{C}$	время, мин		агрегатов	первичных кристаллитов $\cdot 10^{-6}$	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	900	120	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100—300, сростки агрегатов	0,8	143
	1000	60	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		1,0	137
	1100	300	$(\gamma + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$		1,1	100
	1200	360	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		—	16
	1300	360	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		—	5,5
$\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	45	Al_2O_3 аморфный	30—80	—	76
	800	240	$(\gamma + \kappa)\text{-Al}_2\text{O}_3$	60—100	1,0	40
	900	120	$(\gamma + \kappa)\text{-Al}_2\text{O}_3$	80—120	1,6	52
	1150	180	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	80—120	—	4,0
	1400	480	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60—120	—	4,1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	500	60	Al_2O_3 аморфный	50—120, сростки агрегатов	—	65
	700	60	То же		—	63
	800	300	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		0,9	66
	900	120	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		0,9	22
	1000	660	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		—	8,6
	1300	600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		—	1,5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	500	360	$(\gamma + \kappa)\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$	140—180	0,7	275
	1000	300	$(\chi + \theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$	140—180	$\sim 3,0$	22,4
	1200	60	$(\chi + \theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$	60—80	$\sim 3,0$	9,9
	1300	60	$(\chi + \theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$	80—120	—	10,9

при 1300—1400°C — равна 4—5 $\text{м}^2/\text{г}$. Удивительно высокой термостабильностью обладает продукт терморазложения гидраргиллита: после одночасового прокаливания при 1200—1300°C он еще включает низкотемпературные формы χ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обладает поверхностью $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Повышенная термостойкость образца, полученного прокаливанием гидраргиллита, возможно, обусловлена примесью ионов натрия, содержание которого, к сожалению, не определялось.

Сходные результаты получены в работах [62, 63], в которых исследовалось влияние температуры прокаливания различных образцов гидроксида алюминия на его фазовый состав, величину поверхности и пористую структуру. В этих работах также найдено, что после прокаливания при 1200°C величина поверхности составляет еще 4—5 $\text{м}^2/\text{г}$. При более высоких температурах происходит дальнейшее снижение величины поверхности, но так как одновременно уменьшается объем пор, а использование высоких температур свя-

зано с большими энергозатратами и требует более сложного оборудования, то получение инертного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низкой величиной поверхности ($<1 \text{ м}^2/\text{г}$) простым прокаливанием при высоких температурах нецелесообразно. Более рациональным представляется использование способности некоторых веществ снижать температуру образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рассмотрим несколько примеров такого влияния.

В работе [64] исследовано влияние добавок различных веществ на спекаемость глинозема при температурах 1400—1600°C; добавки вводили в количестве 2%. Показано, что на спекаемость влияют природа исходного вещества, его гранулометрический состав, природа добавки и способ ее введения. Наиболее эффективными оказались добавки, способные образовывать с Al_2O_3 твердые фазы с последующим их распадом, обусловленным деформацией решетки. В случае образцов, полученных совместным осаждением, наиболее эффективные добавки по интенсивности воздействия можно расположить в следующий ряд: $\text{Ti}(\text{OH})_4 > \text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{MnO}(\text{OH})_2 > \text{Cr}(\text{OH})_3$.

На спекаемость оксида алюминия, полученного разложением солей, влияет природа соли, а именно: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Лучшее спекание наблюдается при введении добавок совместным осаждением.

Значительное увеличение скорости спекания в присутствии ряда добавок установлено также в работе [65], в которой в качестве исходного вещества использовали глинозем марки ГА-85. Сухую смесь измельченного глинозема с добавкой в количестве 1 вес.% замешивали на 30%-ном растворе азотной кислоты до пастообразного состояния, формовали экструзией, сушили и прокаливали при

Т а б л и ц а 1.10

Свойства глиноземных носителей со спекающими добавками (по [65])

Добавка	Механическая прочность, кг/см ²	Водопоглощение, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г	Добавка	Механическая прочность, кг/см ²	Водопоглощение, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г
—	250	24,9	14,3	Y_2O_3	200	25,6	5,4
Li_2O	50	43,9	7,5	Cr_2O_3	30	28,0	2,2
BeO	290	26,0	14,0	Fe_2O_3	283	24,8	12,3
B_2O_3	143	25,2	3,0	CoO	315	21,4	11,8
Na_2O	200	22,4	32,5	NiO	320	21,6	10,8
MgO	267	18,6	5,8	CuO	236	18,5	6,8
Al_2O_3	300	24,5	24,0	ZnO	263	21,6	15,2
SiO_2	183	20,0	3,6	SrO	177	22,5	7,7
K_2O	233	22,7	11,7	ZrO_2	124	28,9	11,7
CaO	406	22,1	5,9	MoO_3	55	25,3	7,5
Se_2O_3	560	19,7	6,5	BaO	248	22,1	9,9
TiO_2	378	18,8	2,2	WO_3	47	27,1	4,9

1250°C. Результаты исследования (табл. 1.10) показывают, что добавки оксидов бора, титана и хрома сильно снижают величину поверхности, объем пор при этом практически не изменяется; добавки оксидов натрия и алюминия, напротив, стабилизируют поверхность и объем пор. Добавки оксидов лития, хрома, вольфрама и циркония повышают объем пор, но при этом сильно снижается прочность.

Таким образом, варьируя природу добавки, можно в широких пределах изменять свойства получаемого носителя. Однако при введении исследованных добавок добиться получения корундового носителя первого типа с величиной поверхности $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$ путем прокаливания как солей, гидроксидов, так и глинозема с оксидными добавками не удастся. Кроме того, высокотемпературная обработка обуславливает уменьшение объема пор, что снижает возможность использования продукта в качестве носителя.

Более эффективным оказалось применение в качестве минерализаторов фтористого водорода и фторидов. Исследования Левицкого и сотр. [63, 66] показали, что под действием фторидов фазовое превращение γ - и η - Al_2O_3 в α -форму происходит при более низкой температуре, минуя стадию образования θ -формы (табл. 1.11).

Кроме температуры и количества вводимой HF, на фазовый состав и величину поверхности оказывает влияние продолжительность прокаливания. Так, для полного превращения Al_2O_3 в α -форму при температуре 1000°C необходимо прокаливание в течение 24 ч

Т а б л и ц а 1.11
Влияние условий синтеза на фазовый состав и величину поверхности Al_2O_3 (по [63])

Температура, °C	HF, мас. %	Фазовый состав	Величина поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
1000	0	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150
	0,5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120
	1,0	95% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,9
	2,0	95% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,5
1100	0	70% $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
	0,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,8
	1,0	96% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 4% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,7
	2,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,0
1200	0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,0
	0,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,8
	1,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,8
	2,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,9

П р и м е ч а н и е. Продолжительность прокаливания 24 ч.

и содержание HF, равное 1 вес. %, а при 1100°C и 0,5% HF превращение происходит в течение 2 ч.

Согласно [66], при нагреве оксида алюминия, предварительно пропитанного раствором фторида аммония, от 20 до 700°C происходит диссоциация NH_4F и адсорбция HF поверхностью оксида алюминия. При температуре выше 800°C, когда появляется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, протекает десорбция фтористого водорода, который может вновь сорбироваться свежими порциями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это позволяет многократно использовать фтористый водород и, следовательно, снизить его потери до сотых долей процента.

Для получения укрупненных партий применяли вертикальную печь, в верхнюю часть которой загружали смесь исходного активного Al_2O_3 с порошком NH_4F . Смесь постепенно двигалась сверху вниз, проходя через две температурные зоны. В первой зоне она постепенно нагревалась от комнатной температуры до 1000°C, во второй — от 1000 до 1400°C. По мнению авторов, во время пребывания шихты в печи происходят следующие процессы: 1) разложение фторида аммония: $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HF}$; 2) при температурах 700°C хемосорбция HF на поверхности активного Al_2O_3 ; 3) в интервале температур 700—1000°C превращение γ - в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и десорбция HF в объем; 4) при более высоких температурах (до 1400°C) упрочнение пористого корунда [66]. Можно подумать, что столь серьезная перестройка структуры Al_2O_3 при сравнительно низких температурах обусловлена протеканием химической транспортной реакции образования, переноса и разложения фторида алюминия [67].

Существенной особенностью этого метода является возможность внесения в состав продукта некоторого количества фтора, что может значительно изменять избирательность действия катализатора. Результаты исследования, предпринятого с целью выяснения влияния температуры прокаливания на остаточное содержание фтора, представлены в табл. 1.12. Видно, что даже после прокаливания при 1100°C и полного превращения низкотемпературных форм в корунд образцы еще содержат заметное количество фтора.

Анализ изложенного показывает, что, хотя метод позволяет производить носители с хорошей пористостью и величиной поверхности,

Т а б л и ц а 1.12

Влияние температуры прокаливания на свойства «пористого корунда» (по [66])

Показатель	Температура, °C				
	700	800	900	1000	1100
Время достижения температуры, мин	85	120	160	220	250
Содержание F в продукте, мас. %	0,80	0,80	Следы	Следы	Следы
Величина удельной поверхности, м ² /г	140	120	8,0	4,0	0,9
Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, %	0	0	90	90	100

близкой к $1 \text{ м}^2/\text{г}$, ни в одном опыте не были получены образцы с поверхностью порядка $0,1\text{—}0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, необходимой для приготовления некоторых очень важных катализаторов. Кроме того, присутствие в продукте следов фтора может быть весьма нежелательным, так как может ухудшить избирательность катализаторов, и, наконец, ввиду высокой токсичности соединений фтора необходимо предъявлять жесткие требования к коррозионностойкости и герметичности аппаратуры.

Ряд методов получения носителей первого типа базируется на электроплавленном корунде, характеризующемся весьма малой поверхностью. В этом случае задача синтеза носителя в основном сводится к его грануляции с помощью подходящего связующего. Мы не будем останавливаться подробнее на этом вопросе, отметим только, что при проведении процесса встречаются трудности вследствие высокой эрозии формирующей аппаратуры.

3.3. Алюомагниева шпинель

Низкотемпературные формы оксида алюминия, обладающие высокоразвитой и термостойкой поверхностью и пористой структурой, являются прекрасными адсорбентами и носителями ряда катализаторов. Однако наряду с положительными свойствами оксид алюминия обладает очень существенным недостатком: он способен связывать активные компоненты катализаторов, образуя каталитически неактивные соединения типа шпинелей. Это обусловлено тем, что в элементарной ячейке Al_2O_3 по 24 катионным позициям размещено всего $21^{1/3}$ атомов алюминия и, следовательно, $2^{2/3}$ позиции вакантны и могут замещаться другими катионами. В процессе эксплуатации, особенно при высоких температурах, ионы металла мигрируют из активного компонента в эти вакансии, и катализатор дезактивируется. Отсутствие вакансий характерно только для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — корунда, однако малая поверхность делает его непригодным в качестве носителя катализаторов для очень многих процессов. Более перспективными в этом отношении представляются соединения шпинельной структуры на основе оксида алюминия, сочетающие значительную инертность с достаточной термостойкостью. Примером такого носителя является алюомагниева шпинель MgAl_2O_4 .

Шпинель обычно получают высокотемпературным прокаливанием смеси оксидов или гидроксидов магния и алюминия, которую готовят смешением исходных оксидов [68, 69] или совместным осаждением из растворов.

Формирование поверхности, химического и фазового состава шпинели, получаемой совместным осаждением, подробно рассмотрено в гл. 2, здесь лишь кратко остановимся на некоторых, наиболее характерных чертах этой системы. В работе [70] показано, что в процессе осаждения из раствора смеси азотнокислых солей магния и алюминия между компонентами системы имеет место взаимодействие с образованием смеси гидроалюминатов и гидроксидов Mg и Al. Соотношение между компонентами осадка зависит от условий осаж-

дения и соотношения между Mg^{2+} и Al^{3+} в исходном растворе. При содержании ионов Al^{3+} выше стехиометрического осадок состоит из соединения состава $MgAl_2(OH)_8$ и избыточного гидроксида алюминия. В системах, содержащих ионы Mg^{2+} в количестве > 50 мол.%, наряду с первым образуется второе соединение состава $Mg_2Al(OH)_8 \cdot (NO_3)$ —мононитратогидроксоалюминат магния. После прокаливания при $450^\circ C$ алюминат магния дегидратируется с образованием дефектной шпинели, которая с повышением температуры прокаливания совершенствуется. При температуре $\sim 700^\circ C$ образцы состоят из хорошо окристаллизованной шпинели.

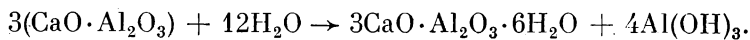
Формирование шпинели из сухих оксидов происходит при значительно более высоких температурах и заканчивается только при $1400\text{—}1600^\circ C$ [68], поэтому весьма актуальной является задача снижения температуры синтеза до $1000\text{—}1200^\circ C$. Скорость взаимодействия между MgO и Al_2O_3 зависит от многих факторов: дисперсности, происхождения компонентов и т. п. Большой интерес представляет снижение температуры образования шпинели введением примесей. В работе [67] установлено, что добавка в смесь $Al_2O_3 + MgO$ некоторых оксидов в количестве $0,1\text{—}0,5$ мас.% позволяет снизить температуру достижения 80%-ного превращения оксидов в шпинель от ~ 1400 до $\sim 1000^\circ C$. Подробнее взаимодействие в смеси оксидов рассмотрено в гл. 3.

3.4. Алюмокальциевые носители

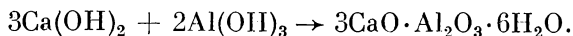
В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию и разработке носителей на основе алюминатов кальция [71, 72]. Катализаторы на этих носителях обладают очень высокой механической прочностью и термической устойчивостью. Благодаря этим свойствам использование алюмокальциевых носителей для производства катализаторов представляется весьма перспективным.

Исходным материалом для приготовления алюмокальциевых носителей является моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), получаемый твердофазным взаимодействием известняка с глиноземом при температуре $\sim 1500^\circ C$ или смешением свежих гидроксидов алюминия и кальция с последующим старением в воде, сушкой и прокаливанием. Так как свойства обоих носителей, за исключением несколько большей дисперсности гидроксидных образцов, одинаковы, то подробному исследованию подвергались главным образом материалы, полученные первым методом, т. е. спеканием.

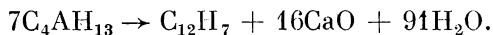
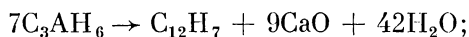
В присутствии воды или водных растворов аммиака, углекислого натрия, углекислого аммония происходит гидратация исходного алюмината, сопровождающаяся образованием гидроалюминатов и отщеплением гидроксида алюминия по уравнению



Для связывания образующегося гидроксида алюминия при гидратации в суспензию добавляют $Ca(OH)_2$, реагирующий с $Al(OH)_3$ по уравнению



Непрокаленный материал имеет сложный состав, он содержит следующие фазы: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{C}_3\text{AH}_6)$, гидрат четырехкальциевого алюмината $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} (\text{C}_4\text{AH}_{13})$ и небольшие количества непрореагировавших $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Возможно также присутствие $\text{C}_3\text{AH}_6 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или твердого раствора C_4AH_{13} и $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Основным компонентом смеси является C_3AH_6 , так как в условиях синтеза он наиболее стабилен. С течением времени содержание СА уменьшается, а содержание продуктов гидратации и степень окристаллизованности их возрастают. Скорость гидратации и, следовательно, состав непрокаленного материала зависят от условий проведения реакции: увеличение температуры и продолжительности, а также перемешивание системы обуславливают повышение степени гидратации. В растворах NH_4OH , Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ скорость гидратации ниже, чем в дистиллированной воде. При температурах 400—1000°C происходит постепенное разложение гидратных форм и кристаллизация C_{12}A_7 и CaO :



При этом разложение гидратов и кристаллизация продуктов разложения образцов, полученных смешением гидроксидов, происходит медленней, чем полученных из моноалюмината. Вода, входящая в состав гидроалюминатов, имеет цеолитный характер, удаляется при прокаливании постепенно и удерживается в структуре C_{12}H_7 вплоть до температуры 1000—1100°C [71].

Исходный моноалюминат обладает малоразвитой поверхностью, всего 2—4 м²/г. В процессе гидратации происходит сильная дисперга-

Таблица 1.13

Зависимость величины удельной поверхности моноалюмината кальция от времени обработки дистиллированной водой на первой стадии и 20%-ным водным раствором уксусной кислоты — на второй (по [71])

Номер образца	Время обработки на первой стадии, ч	Температура, °C	$S_{\text{уд}}$ после первой стадии, м ² /г	Время обработки на второй стадии, мин	$S_{\text{уд}}$ после второй стадии, м ² /г
1	3	60	90	5	180
2	3	60	90	10	205
3	3	60	90	30	220
4	3	60	90	60	200
5	0,5	60	65	30	140
6	1	60	75	30	170
7	5	60	110	30	290
8	3	70	145	30	330
9	3	80	165	30	420

Примечание. Перед измерением все образцы прокакали при 400°C.

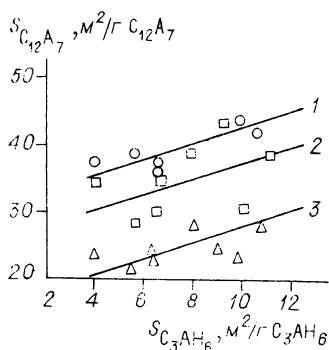


Рис. 1.15. Зависимость удельной поверхности фазы $C_{12}A_7$ в образцах, прокаленных при 600 (1), 800 (2) и 1000°C (3), от удельной поверхности фазы C_3AH_6 в непрокаленных образцах [71].

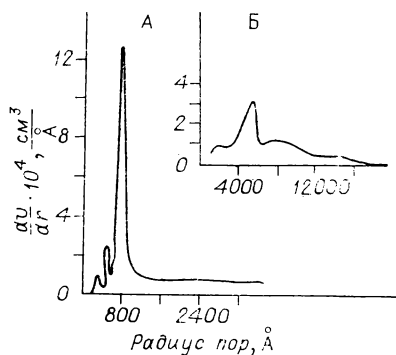


Рис. 1.16. Распределение объемов пор по радиусам пор образцов диатомита решетчатого (А) и аморфного (Б) месторождения (по [4]).

ция частиц моноалюмината, обуславливающая увеличение размера поверхности до 150—170 м²/г. Величина поверхности гидратированного материала зависит от глубины гидратации: чем выше степень взаимодействия CaO с водой и, следовательно, выше содержание C_3AH_6 в образце, тем более развитой поверхностью обладает продукт. Величина поверхности продукта прокалывания гидроалюминатов фазы $C_{12}A_4$ зависит от величины поверхности исходного гидроалюмината: при увеличении $S_{уд} C_3AH_6$ величина поверхности $C_{12}A_7$ возрастает (рис. 1.15).

Увеличение размера поверхности в процессе гидратации вначале происходит быстро, а с течением времени замедляется. Авторы [72] объясняют это образованием на поверхности CA пленки $CaCO_3$ за счет взаимодействия $Ca(OH)_2$ с CO_2 атмосферы или другими продуктами гидролиза CA , например $Al(OH)_3$. Для устранения пленки, препятствующей дальнейшему протеканию гидратации, авторы предложили проводить реакцию в две стадии: на первой стадии обрабатывать водой, на второй — раствором уксусной кислоты, удаляющим пленку $CaCO_3$ и частично $Al(OH)_3$. Комбинированная обработка дистиллированной водой и уксусной кислотой при повышенных температурах повышает величину поверхности продукта до 300—400 м²/г (табл. 1.13).

4. ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

В ряде случаев в качестве носителей или компонентов катализаторов используют природные материалы. Достоинством компонентов такого рода является их более низкая стоимость по сравнению с син-

тетическими материалами. Большой недостаток природных материалов — непостоянство химического состава и пористой структуры. Все природные материалы содержат больше или меньше количества примесей окислов железа, магния, кальция и др.

Диатомиты состоят в основном из обломков кремнистых панцирей одноклеточных водорослей — диатомей, отлагавшихся на дне водных бассейнов в различные геологические периоды и потому имеющих переменный химический состав и различную морфологическую структуру. По данным [4], суммарный объем пор в диатомитах колеблется от 0,43 см³/г для миллеровского месторождения до 2,75 см³/г для лапландского. Существенные различия наблюдаются также в величине поверхности и распределении объемов пор по радиусам. Примеры распределения объемов пор по радиусам представлены на рис. 1.16, показывающем, что преобладающий радиус пор может изменяться от 800 Å для решетчинского диатомита до 4000 Å для атемарского.

Опоки и трепелы состоят из зерен опала и содержат более или менее значительные примеси песка и глины. Химический состав и пористая структура этих минералов, добытых на разных месторождениях, могут сильно различаться [4]. Так, содержание SiO₂ изменяется от 91,3% в молодцовском трепеле до 75,3 в фокинском, Fe₂O₃ — от 2,0 до 5,0%, Al₂O₃ — от 2,0 до 8,9% соответственно.

Столь значительные колебания химического состава, естественно, делают невозможным получение катализаторов постоянного состава. Для удаления нежелательных примесей приходится вводить в технологический процесс еще одну стадию, так называемую «активацию» исходного материала, которая заключается в обработке кислотой. При этом одновременно с изменением химического состава изменяется пористая структура, что проявляется в увеличении объема переходных пор, величины поверхности и среднего радиуса пор. Степень удаления примесей зависит от природы глины и кислоты. Соляная кислота значительно эффективнее, чем серная [5].

Пемза. В ряде случаев в качестве носителя металлических катализаторов для процессов окисления используется пемза — пористая вулканическая порода, образующаяся при извержении вулканов в результате быстрого выделения газов и паров из остывающей очень вязкой лавы. Истинная плотность пемзы близка к плотности кремнезема (2—2,5 г/см³), но объемный вес значительно ниже — колеблется в интервале 0,3—0,9 г/см³ [74]. Содержание SiO₂ в пределах 60—73%. Характерным свойством пемзы является большой объем крупных пор радиусом несколько тысяч ангстрем, тонкие поры практически отсутствуют. Согласно [73], пористость пемзы достигает 80%. Объемная масса составляет 400—900 кг/м³, температура плавления 1300—1400°C.

Вода. В заключение следует обратить внимание на качество еще одного исходного вещества — воды. Как уже было сказано, некоторые вещества, например силикагель, очень чувствительны к качеству воды: значению pH, концентрации электролитов. Повышение pH и содержания солей в промывных водах существенно изме-

Химический состав речной воды (по [74])

Река	Содержание, мг/л					
	сухой остаток	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₃ ²⁻
Волга (у Волгограда)	433	99,2	19,0	177,4	15,3	13,8
Днепр	270	64,2	12,0	48,0	16,0	12,55
Кама	338	35,4	7,3	25,4	99,0	14,3
Москва	344	65,0	15,5	32,98	34,74	4,49
Нева	67,2	11,8	2,8	5,3	6,57	—
Обь	256	39,6	14,8	20,6	0,88	5,1

плет пористую структуру: величина поверхности снижается, а объем и радиус пор возрастают [49]. Поэтому для получения тонкопористого силикагеля необходимо промывать хорошо очищенной водой.

Кроме того, промывка может оказывать большое влияние и на химический состав продукта. Хотя обычно содержание примесей в воде — ионов щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, железа и др. — как будто бы невелико, однако в связи с большим потреблением ее при промывке и высокой погложительной способностью осадков влияние качества воды на свойства катализаторов может быть значительным.

Обычно на промывку осадка расходуется 100—200 м³ воды на 1 т готового продукта. Поэтому при промывке осадков речной водой, за исключением невиской, в зависимости от источника воды и свойств осадка мы рискуем внести в его состав от 25 до 100 кг посторонних примесей на 1 т продукта (табл. 1.14).

Следовательно, при всех условиях необходимо строго контролировать качество технологической воды, поступающей на промывку осадков.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный далеко не полный перечень веществ, используемых в качестве исходных материалов для получения катализаторов, показывает, что для этой цели применяется много веществ различного химического состава и с различными физическими свойствами. Несмотря на это разнообразие, можно сформулировать некоторые общие требования, которые следует предъявлять к исходным веществам.

1. Для получения катализаторов заданного, строго постоянного химического состава необходимо иметь исходные материалы постоянного химического состава, без примесей, влияющих на активность или избирательность катализатора. С этой точки зрения, несмотря на некоторые экономические преимущества, следует весьма осторож-

но относиться к использованию в качестве носителей или компонентов катализаторов природных веществ вследствие непостоянства их химического состава и физических свойств.

2. Химический состав катализаторов в известной мере зависит от природы солей, используемых в качестве исходных веществ для приготовления катализаторов методами осаждения (гл. 2) и нанесения (гл. 4). Кроме того, природа солей определяет состав и количество стоков и газовых выбросов. В этом отношении, по-видимому, предпочтительнее использовать нитраты и оксикарбонаты, нежели более дешевые сульфаты.

3. Если компонентом катализатора (носителем) служит твердофазный материал, он должен обладать оптимальной физической структурой: величиной поверхности, объемом и размером пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзисько В. А., Коловертнова М., Винникова Т. С., Булгакова Ю. О. Влияние отравления на избирательность действия окиси алюминия в реакции разложения *n*-бутилового спирта. — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 4, с. 655—659.
2. Коцаренко Н. С., Каракчиев Л. Г., Дзисько В. А. Влияние ионов щелочных металлов на кислотные и каталитические свойства силикатных катализаторов. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 2, с. 319—325.
3. Дзисько В. А., Борисова М. С., Тюликова Т. Я., Замулина Т. В. Влияние свойств силиказоля на активность и селективность сложнопрототипированного катализатора окислительного аммонолиза пропилена. — В кн.: Получение и применение гидрозоль кремнезема. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 107. М., 1979, с. 108—112.
4. Риттер Л. Г., Удинцева В. С., Булычева Л. И. и др. Диатомитовые породы в качестве носителей катализаторов. — В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 469—479.
5. Комаров Б. М., Писарева Д. В. Уточнение параметров технологии приготовления меднодиатомитового катализатора. — В кн.: Азотная промышленность. Труды ГИАП НИИТЭХИМ, вып. 1. М., 1970, с. 44.
6. Комаров В. С., Ермоленко Н. Ф., Варламов В. И. Получение высокоактивного механически прочного глинисто-гидроокисного адсорбента путем кислотной активации глин. — Докл. АН СССР, 1961, т. 139, № 3, с. 665—668.
7. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 380.
8. O'Rurke J. D., Jonson R. A. Kinetics and Mechanism in Formation of Slightly Soluble Ionic Precipitates. — Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1699—1704.
9. Bogan E. J., Moyer H. V. Effect of Aging Solutions of Barium Chloride on Particle Size of Barium Sulfate. — Anal. Chem., 1956, v. 28, N 4, p. 473—476.
10. Akitt J. W., Greenwood N. N., Krandelwall B. J., Lester J. D. Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-Aluminium (III) Cation. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, N 5, p. 604—610.
11. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А., Плясова Л. М. О механизме формирования байерита и псевдобемита. — ЖНХ, 1978, т. 23, № 7, с. 1798—1803.
12. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. О влиянии неравновесности процессов поликонденсации аква-ионов $Al(III)$ на фазовый состав продуктов старения гидрогелей $Al(III)$. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 4, с. 1070—1072.

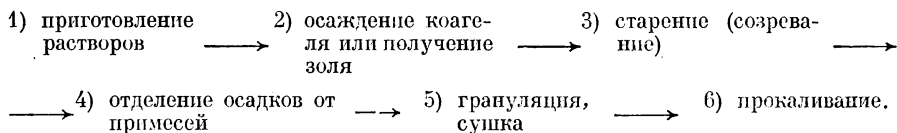
13. Криворучко О. П., Федотов М. А., Буянов Р. А. О влиянии способа добавления аква-ионов к растворам основания на состав продуктов поликонденсации аква-ионов $Al(III)$. — ЖНХ, 1978, т. 23, № 8, с. 2242—2244.
14. Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Исследование гидролитической поликонденсации алюминия (III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюминия (III) методом ЯМР на различных ядрах. — ЖНХ, 1978, т. 23, № 9, с. 2326—2331.
15. Дзисько В. А., Иванова А. С., Вишнякова Г. П. Формирование гидроокиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1976, т. 16, № 2, с. 483—490.
16. Дзисько В. А. Основы получения активной окиси алюминия осаждением из растворов. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 6, с. 1526—1532.
17. Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Взаимодействие анонов исходных солей с продуктами гидролитической полимеризации аква-ионов $Al(III)$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 12, с. 2647—2651.
18. Федотов М. А., Криворучко О. П., Головин А. В., Буянов Р. А. Особенности гидролитической полимеризации аква-ионов металлов в смешанных водных растворах солей $Fe(III)$ — $Al(III)$. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 2, с. 473—475.
19. Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А. и др. Исследование механизма кристаллизации и продуктов старения соосажденных гидрогелей $Al(III)$ — $Cr(III)$. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 5, с. 1252—1257.
20. Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. Исследование механизма твердофазных превращений при старении гидрогеля $Al(III)$ — $Cr(III)$. — 7-е Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Тезисы докл. Черноголовка, 1978, с. 115—117.
21. Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А., Золотовский Б. П. О некоторых особенностях механизма гидролитической полимеризации ионов Fe^{3+} в водных растворах. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 7, с. 1705—1710.
22. Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Особенности строения и свойства первичных полимерных частиц свежесоосажденных гидрогелей Cr^{3+} . — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 2, с. 284—287.
23. Ионе К. Г., Бобров Н. Н., Боресков Г. К., Вострикова Л. А. Особенности каталитического действия цеолитов с переходными металлами в реакции окисления окиси углерода. — Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 2, с. 388—391.
24. Ионе К. Г., Бобров Н. Н., Вострикова Л. А., Шинкаренко В. Г. Магнитные свойства и каталитическая активность никель- и кобальтсодержащих цеолитов в отношении реакции окисления CO . — Сообщения по кинетике и катализу, 1974, т. 1, № 2, с. 223—229.
25. Максимов Н. Г., Ионе К. Г., Апуфrienко В. Ф. и др. Влияние условий ионного обмена на состояние и каталитические свойства меди в цеолитах. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 1, с. 135—138.
26. Шинков Д. С. Медноаммиачный раствор — исходный компонент для получения медных окисных катализаторов. — В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Вып. 6. Новосибирск, 1976, с. 168—172.
27. Данциг Г. А., Воронцова Н. Ф., Кондращенко Т. А. и др. Разработка и внедрение хемосорбентов и катализаторов для тонкой сероочистки углеводородных газов. Сообщение II. Исследование формирования хемосорбционных и каталитических свойств сероочистных масс. — В кн.: Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 1. Киев: Наукова думка, 1974, с. 133—138.
28. Тарасова Т. В., Александрова А. Н., Костров В. В. и др. Растворение цинка и его соединений в растворах карбоната аммония. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 2, с. 233—235.
29. Her R. K. Colloidal Silica. — Surf. Coll. Sci., 1973, v. 6, p. 1—100.
30. Фролов Ю. Г. Теоретические основы синтеза гидрозолей кремнезема. — В кн.: Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 107. М., 1979, с. 3—20.
31. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е. и др. Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследование силиказолей и силикагелей. — Коллоидный журнал, 1958, т. 20, № 1, с. 52—58.

32. Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др. Формирование поверхности силикагелей, получаемых из кремнезольей. — Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 1, с. 207—212.
33. Колосенцев С. Д., Белоцерковский Г. М., Плаченев Т. Г. Получение силикагелей ионообменным способом и изучение их свойств. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 1. Л., 1971, с. 32—39.
34. Баррет У., Санчес М., Смит Дж. Фазовые превращения в алюмосиликатных катализаторах. — В кн.: Катализ. Труды первого международного конгресса по катализу. М.: ИЛ, 1960, с. 622—630.
35. Sears G. W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide. — Anal. Chem., 1956, v. 28, N 12, p. 1981—1983.
36. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. Получение устойчивых кремнезольей. — Коллоидный журнал, 1976, т. 38, № 6, с. 1205—1207.
37. Оккерсе К. Пористый кремнезем. — В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Линсена. Пер. с англ. М.: Мир, 1973, с. 236.
38. Милонич С. К., Разин В. Л., Фролов Ю. Г. Коагуляция коллоидного кремнезема электролитами. — Коллоидный журнал, 1980, т. 42, № 1, с. 147—150.
39. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Стройиздат, 1959. 288 с.
40. Липкинд Б. А., Дрожеников С. В., Бурылов В. А., Тезиков И. И. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. — В кн.: Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 107. М., 1979, с. 26—31.
41. Фролов Ю. Г., Городецкий А. С., Клещевникова С. И. и др. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. — Там же, с. 31—38.
42. Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. Получение зольей поликремневых кислот гидролизом тетраэтоксисилана. — Там же, с. 38—41.
43. Фролов Ю. Г., Хоркин А. А., Лебедев Н. Н. и др. Опытное производство гидрозоля кремнезема, предназначенного в качестве носителя катализатора. — Там же, с. 21—26.
44. Корольков Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии. Рига: Лиесма, 1968, с. 242—270.
45. Albrecht W. L. Silica Sols Containing Large Particle Size Silica. Pat. USA 3947376, 1976.
46. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С., Сидорова Н. В. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокисных катализаторов углеводородноаммиачным методом. I. Роль электролитов в процессе формовки. — Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 1, с. 46—50.
47. Власов Е. А., Смородина И. Н., Дерюжкина В. И. Изменение структурно-прочностных свойств гранулированной окиси алюминия в процессе жидкостного формирования. — ЖПХ, 1978, т. 51, № 3, с. 495—498.
48. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
49. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
50. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Гусева М. А. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. I. Силикагель. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 5, с. 1126—1132.
51. Симонова Л. Г., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др. Исследование текстуры силикагелей, получаемых через коагель. I. Свойства силикагелей, синтезированных в непрерывном и периодическом режимах. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, №1, с. 138—143.
52. Фенелонов В. Б., Симонова Л. Г., Гаврилов В. Ю., Дзисько В. А. Исследование текстуры силикагелей, получаемых через коагель. Адсорбционно-структурный анализ и особенности генезиса структуры. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, №2, с. 444—450.
53. Дзисько В. А., Карнаузов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 138.

54. Рыжак И. А. Исследование генезиса морфологических структур гидроокисей и окисей алюминия и железа. Канд. дис. Новосибирск, 1971. 122 с.
55. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1956, т. 7, № 5, с. 859—864.
56. Дзисько В. А., Иванова А. С., Вишнякова Г. П. Формирование гидроокиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 2, с. 483—490.
57. Дзисько В. А. Влияние способа приготовления на пористую структуру активной окиси алюминия. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, с. 311—317.
58. Винникова Т. С., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Плясова Л. М. Влияние температуры прокалывания на величину удельной поверхности активной окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 6, с. 1331—1341.
59. Воробьев Ю. К., Шкрабина Р. А., Мороз Э. М. и др. Синтез алюмоокисных соединений — носителей и компонентов катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6, с. 1595—1602.
60. Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Камбарова Т. Д. и др. Получение различных форм гидроокиси алюминия — компонентов катализаторов — из продуктов термического диспергирования гиббсита. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6, с. 1603—1608.
61. Дробот Н. М., Поне К. Г., Буянова Н. Е. Кинетика кристаллизации и свойства окиси алюминия, образующейся при термическом разложении некоторых солей и гидроокисей алюминия. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1537—1544.
62. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С., Краснопольская В. Н. Влияние термической обработки на структуру и каталитическую активность окиси алюминия. — ЖФХ, 1952, т. 26, № 4, с. 492—499.
63. Куклина В. И., Левицкий Э. А., Плясова Л. М., Жарков В. И. О роли минерализатора в полиморфном превращении окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 5, с. 1269—1274.
64. Куколев Г. И., Лёве Е. И. Влияние способа получения и степени дисперсности глинозема на его спекаемость в присутствии различных добавок. — ЖПХ, 1955, т. 28, № 9, с. 909—915.
65. Леванюк Т. А., Черная Г. А. Влияние спекающих добавок на свойства глинозёмного носителя. — Хим. технология, 1979, № 5, с. 34—36.
66. Куклина В. И., Балашов В. А., Левицкий Э. А. Синтез пористых инертных носителей. — В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Вып. 6. Новосибирск, 1976, с. 186—195.
67. Шефер Г. Химические транспортные реакции (транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). М.: Мир, 1964. 189 с.
68. Тоценко С. Б., Дегтярева Э. В., Кайнарский И. С. Исследование кинетики синтеза магнезильной шпинели. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1968, т. 4, № 4, с. 563—567.
69. Верещагин В. И., Зелинский В. Ю., Погребенков В. М. Условия низкотемпературного синтеза $MgAl_2O_4$ из окислов. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 5, с. 964—970.
70. 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.
71. Мамаева И. А., Боевская Е. А., Голосман Е. З., Якерсон В. И. Получение и свойства алюмокальциевых компонентов катализаторов на основе цемента. — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 3, с. 749—755.
72. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Мамаева И. А., Боевская Е. А. Получение и свойства адсорбента и носителя на основе моноалюмината кальция. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 2, с. 392—398.
73. Браиловский С. М., Трофимова И. В., Темкин О. Н., Дыскина Л. И. Влияние природы носителя и количества серебра на активность и селективность катализатора в реакциях превращения метанола. — Хим. пром-сть, 1978, № 7, с. 490—493.
74. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1961, с. 611.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ, НОСИТЕЛЕЙ И АДсорбЕНТОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ОСАЖДЕНИИ

Способы получения, базирующиеся на осаждении, состоят из ряда стадий, каждая из которых может оказывать большее или меньшее влияние на физические и химические свойства готового катализатора. Процесс получения оксидов методом осаждения можно представить следующей схемой:



Для метода осаждения характерны стадии 2—4, в значительной степени определяющие свойства готового продукта, остальные являются более или менее общими для всех методов. В настоящей главе мы рассмотрим формирование химического, фазового состава и физических свойств осадков на стадиях осаждения и старения, а также отмываемость их от солей — побочных продуктов осаждения.

Условия осаждения могут существенно влиять на свойства катализаторов вследствие изменения дисперсности, химического и фазового состава осадков, получаемых на первой стадии, из-за включения в процессе осаждения примесей, а также продуктов неполного гидролиза исходных веществ и образования продуктов взаимодействия между компонентами сложных систем.

Основными факторами, влияющими на состав и свойства продуктов, получаемых при осаждении, являются рН, температура, концентрации растворов (или золь), порядок и скорости их смешения, что мы покажем на нескольких примерах.

1. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ОСАДКОВ

На основании термодинамических соображений можно было ожидать, что дисперсность частиц, образующихся при осаждении, будет зависеть от пересыщения системы, т. е. в конечном счете от растворимости. Однако многочисленные исследования труднорастворимых осадков показали, что минимальный размер «элементов структуры», т. е. частиц, образующих поверхность, не зависит от природы вещества и составляет $40 \pm 10 \text{ \AA}$. Поэтому максимальная величина поверхности гидроксида определяется его плотностью (ρ) и может быть выражена соотношением $S_{\max} \sim 1,5 \cdot 10^3 / \rho$, м²/г [1]. Реальная величина поверхности обычно меньше, что обусловлено срастанием

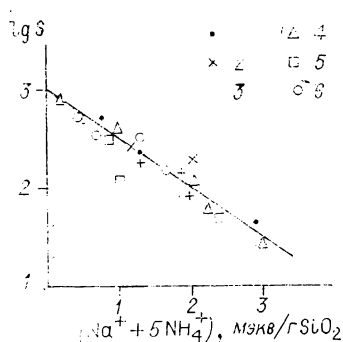


Рис. 2.1. Зависимость величины $\lg S$ от содержания катионов в силикагелях, осажденных при различных температурах и отношениях $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ (по [1]).

1 — 70°C; 2 — 6 — комнатная температура; отношение $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$: 1, 4 — 1,2; 2 — 0,25; 3 — 0,75; 5 — 3; 6 — после катионообмена.

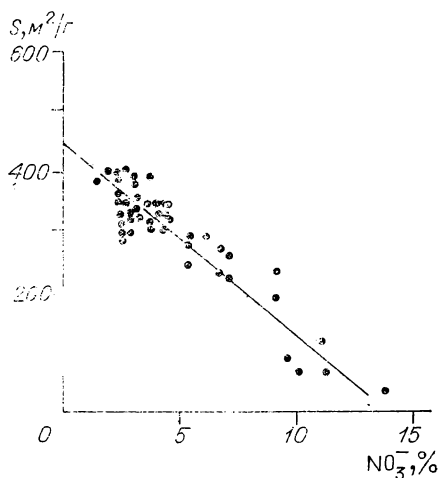


Рис. 2.2. Влияние содержания нитратов на величину поверхности гидроксида алюминия (по [1]).

первичных частиц в плотные агрегаты больших или меньших размеров [1, 2].

Значительное влияние на дисперсность осадков оказывают примеси продуктов неполного гидролиза (основных или кислых солей). В случае однокомпонентных систем, например силикагеля или гидроксидов, величина поверхности однозначно связана со степенью гидролиза исходных веществ: с увеличением содержания продуктов неполного гидролиза величина поверхности уменьшается (рис. 2.1 и 2.2). Характер взаимодействия продуктов неполного гидролиза определяется природой гидроксида: в случае силикагеля, обладающего кислотными свойствами, величина поверхности зависит от содержания катионов; в случае гидроксида алюминия, обладающего основными или амфотерными свойствами, — присутствием основных солей (NO_3^-) [1].

Формирование величины поверхности бинарных и более сложных систем зависит от ряда факторов. Распространено мнение, что введение в состав гидроксида второго компонента обуславливает увеличение размера поверхности вследствие «защитного эффекта» или увеличения свободной энергии решетки [1].

Действительно, исследование влияния условий осаждения и соотношения компонентов в алюмомагниево, алюмокремнево и алюмоциркониевой гидроксидных системах показало, что введение второго компонента в оксид алюминия в некоторых случаях обуславливает резкое возрастание величины поверхности [3—5]. Особенно это заметно, если исходный гидроксид алюминия, полученный в тех же условиях, обладает малоразвитой поверхностью (рис. 2.3 и 2.4). Положение максимума зависит от природы системы: в алю-

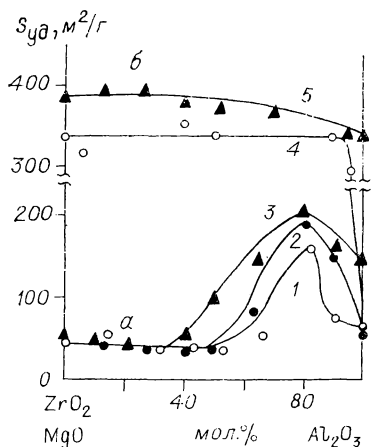


Рис. 2.3. Зависимость величины поверхности бинарных систем от соотношения компонентов (по [3, 4, 5]).

α — система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 — pH 9, 2 — pH 10, 3 — pH 11; б — система $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$: 4 — получен при pH 9 и 20°C, 5 — получен при pH 9 и 70°C.

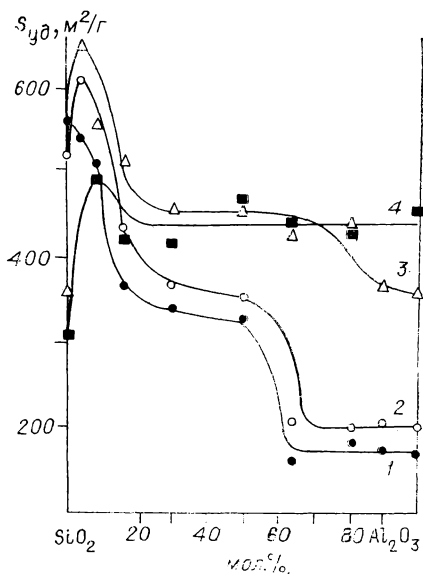


Рис. 2.4. Изменение величины поверхности высушенных алюмосиликатных образцов от состава и условий осаждения (по [4]).

1 — pH 6, 20°C; 2 — pH 7, 20°C; 3 — pH 9, 20°C; 4 — pH 9, 70°C.

мокремневой он находится в области, богатой SiO_2 , а в алюмомагниево — в области, богатой Al_2O_3 . Для систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, у которых величина поверхности исходного гидроксида сравнительно велика, появления выраженного максимума не наблюдается. Высота максимума зависит и от условий осаждения: в случае алюмосиликатной системы максимумы наблюдаются для образцов, полученных при $\text{pH} > 6$; для образцов, полученных при $\text{pH}=6$, изменение величины поверхности от состава близко к аддитивному. Для алюмоциркониевой системы экстремальные точки на кривых поверхность — состав наблюдаются только для образцов, осажденных при комнатной температуре. Для образцов, полученных при 70°C, имеет место монотонное изменение величины поверхности от состава.

Состав осадков очень сложен (в зависимости от условий осаждения (pH, температуры и др.) и соотношения между компонентами возможно включение тех или иных количеств как анионов, так и катионов, оказывающих значительное влияние на величину поверхности. Действительно, в случае алюмомагниево системы включение в состав осадка не полностью гидролизированных нитратов обуславливает значительное уменьшение размера поверхности (рис. 2.5). При этом интересно, что, за исключением 100%-ного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и образцов, содержащих только 10% Al_2O_3 , во всех случаях величина

Рис. 2.5. Влияние содержания NO_3^- на величину поверхности образцов, полученных при pH 11 и $\sim 20^\circ\text{C}$ (по [3]).

Содержание MgO в системе ГОА— MgO , мол. %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 34; 5 — 48,5; 6 — 58; 7 — 75; 8 — 90; 9 — 100.

поверхности однозначно определяется содержанием NO_3^- . Пониженные значения $S_{\text{уд}}$ для первых двух образцов, вероятно, объясняются большой скоростью их кристаллизации, приводящей к уменьшению величины поверхности.

Еще более сложная картина имеет место для алюмокремневой системы. Здесь возможно включение как катионов (Na^+ , NH_4^+), так и анионов (NO_3^-). Раздельное определение влияния отдельных ионов показало, что для всех образцов увеличение содержания продуктов неполного гидролиза обуславливает линейное уменьшение размера поверхности (рис. 2.6). Интенсивность этого воздействия, характеризуемая углом наклона прямых к оси абсцисс, зависит от природы примеси и достигает $900 \text{ м}^2/\text{мэкв}$ для ионов Na^+ и $14 \text{ м}^2/\text{мэкв}$ для ионов NO_3^- . С учетом этих значений были рассчитаны при

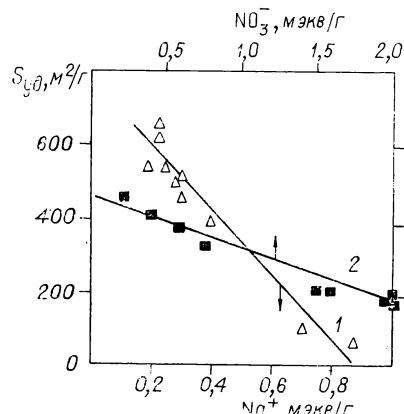
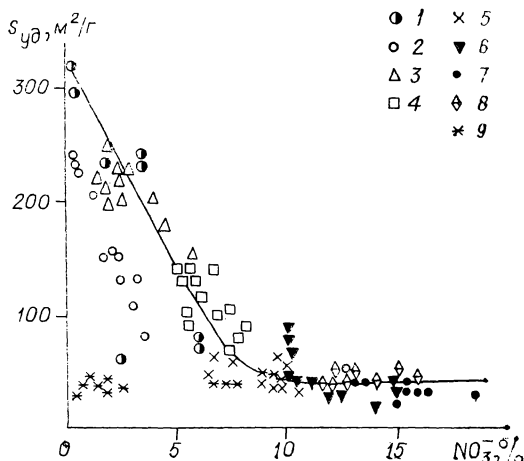


Рис. 2.6. Влияние содержания продуктов неполного гидролиза катионов (1) и анионов (2) на величину поверхности алюмокремневых образцов [4, 7].

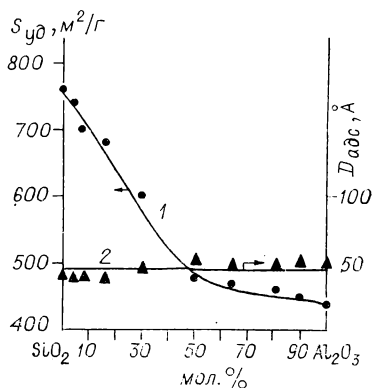


Рис. 2.7. Изменение приведенной величины поверхности (1) и размера частиц (2) непрокаленных образцов от состава системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [7].

веденные величины поверхности, т. е. те, которые имели бы образцы при отсутствии в их составе продуктов неполного гидролиза.

Результаты расчета показали, что экстремальные точки на кривых величина поверхности — состав (рис. 2.7, кривая 1) и размер частиц — состав (кривая 2) отсутствуют: по мере увеличения содержания Al_2O_3 в образцах величина поверхности монотонно уменьшается. Это обусловлено увеличением плотности системы, так как размер частиц остается приблизительно постоянным (45 ± 5 Å) [6, 7]. Противоречивые результаты, полученные различными авторами, вероятно, объясняются неучетом наличия примесей продуктов неполного гидролиза в составе образцов.

Таким образом, важным фактором, влияющим на величину поверхности гидроксидов и оксидов, является содержание в осадке продуктов неполного гидролиза, количество которых определяется способом и условиями осаждения. Столь существенное влияние основных и кислых солей на величину поверхности, по-видимому, обусловлено зарастанием мест контакта между элементами структуры при сушке вследствие высокой подвижности низкомолекулярных форм продуктов неполного гидролиза.

2. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОСАДКОВ

Осаждение можно производить различными способами: из гомогенной среды; при переменном и постоянном pH в периодическом и непрерывном режимах.

2.1. Метод осаждения из гомогенной среды

Этот метод базируется на постепенном выделении осадителя при разложении какого-либо вещества непосредственно в объеме раствора, содержащего осаждаемый реагент. Способ используют в тех случаях, когда необходимо образование кристаллитов совершенной формы. Примером такого рода является получение гидроксида магния взаимодействием $MgCl_2$ с $Ba(HS)_2$. При смешении этих растворов осадка не образуется, а при нагревании смеси происходит гидролиз $Ba(HS)_2$, H_2S удаляется, вследствие чего концентрация OH^- возрастает и становится возможным выделение осадка $Mg(OH)_2$ [8].

Более широкое распространение получили методы синтеза осадков взаимодействием исходных веществ с аммиаком, выделяющимся в гомогенной среде при разложении мочевины [9—11]. Так как при комнатной температуре мочевины не гидролизуются, то в отсутствие нагрева гидроксид не осаждается, и среда остается гомогенной. При нагревании до температуры выше $70^\circ C$ происходит гидролиз мочевины, в результате которого в растворе появляются NH_3 , CO_2 и OH^- и становится возможным образование осадка. Вследствие того, что выделение NH_3 и OH^- происходит равномерно во всем объеме

раствора и скорость его легко регулируется, имеется возможность избежать местных пересыщений и, следовательно, неоднородности осадка. Благодаря этому удается достичь весьма равномерного состава осадка [9].

2.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах

Эти методы широко используются при приготовлении катализаторов и носителей как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

Осаждение при переменном pH производится путем постепенного добавления раствора одного из компонентов системы в раствор другого (рис. 2.8, а). В течение процесса постепенно изменяется состав системы: соотношение компонентов, pH, концентрации осадка и солей в маточном растворе. Продукт, получаемый таким образом, является смесью осадков различного состава.

Осаждение при постоянном pH осуществляется путем одновременного сливания реагентов в реактор при интенсивном перемешивании. Его можно проводить в двух режимах — периодическом и непрерывном (рис. 2.8, б, в). В первом варианте в процессе осаждения постоянно только значение pH, концентрации осадков и солей в маточном растворе изменяются; во втором — все параметры системы и, следовательно, состав осадков сохраняются постоянными в продолжение всего осаждения (рис. 2.8, в).

В лабораторных условиях процесс осаждения в непрерывном режиме можно проводить в установке, показанной на рис. 2.9 [12]. Аналогичное устройство для получения осадков в производственных масштабах предложено в [13].

Для иллюстрации влияния способа осаждения на свойства осадков и продуктов, получаемых на их основе, приведем несколько примеров.

Исследование влияния режима осаждения на дисперсность, химический состав и другие свойства гидроксида алюминия показало, что скорости процессов гидролиза и кристаллизации гидроксида при получении его в непрерывном режиме существенно выше, чем в периодическом. Благодаря этому содержание нитратов в нестаревшем осадке меньше, а степень кристалличности и величина поверхности значительно выше. Например, осадок, полученный осаждением аммиаком из раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при pH 7 и 70°C в периодическом режиме, аморфен, содержит 12% NO_3^- и имеет поверхность 80—90 $\text{м}^2/\text{г}$, а полученный непрерывным способом — кристалличен, содержит только 2,5% NO_3^- и имеет поверхность $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 2.10). Стационарный состав осадка устанавливается очень быстро, и гидроксид, получаемый таким образом, не нуждается в длительном старении, соответственно повышается производительность аппаратуры (табл. 2.1) [15].

Сходные результаты получены также в работах [16, 17], в которых исследовалось влияние способа осаждения на химический со-

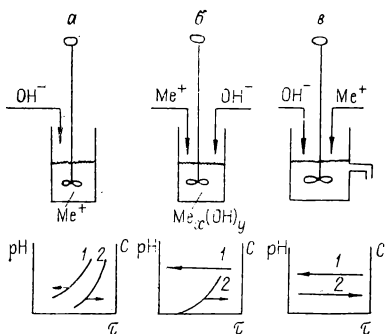


Рис. 2.8. Схематическое изображение изменения условий образования осадка при осаждении различными способами.

а — при переменном рН; б — при постоянном рН в периодическом режиме; в — при постоянном рН в непрерывном режиме; 1 — рН; 2 — концентрация осадка.

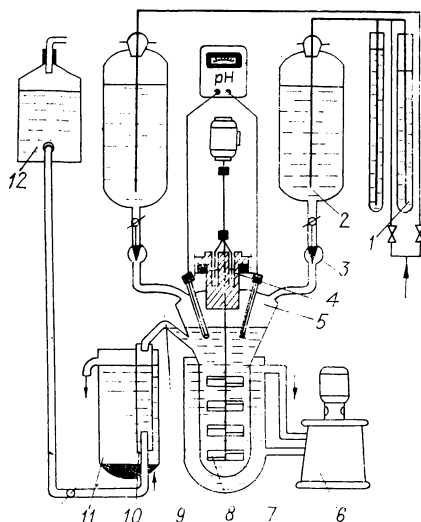


Рис. 2.9. Принципиальная схема установки для осаждения в непрерывном режиме [12].

1 — маностат; 2 — сосуд для растворов реагентов; 3 — капилляр, регулирующий подачу растворов; 4 — гидрозатвор; 5 — осадитель; 7 — рубашка, через которую насосом 6 прокачивали подогретую воду; 8 — мешалка; 9 — патрубок для вывода суспензии; 10 — трубка для отделения осадка; 11 — промывная емкость; 12 — емкость для воды.

став, величину поверхности и пористую структуру гидроксида алюминия. Гидроксид получали периодическим и непрерывным способами из растворов основного сернокислого алюминия и низкомолекулярного алюмината натрия. Результаты показывают (табл. 2.2), что образцы, осажденные в непрерывном режиме, обладают более развитой поверхностью и большим объемом пор в интервале 50—400 Å и содержат меньше продуктов неполного гидролиза. Поэтому катализаторы, полученные на основе гидроксида непрерывного осаждения, облада-

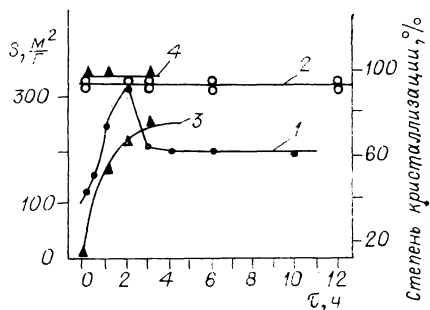
Таблица 2.1

Влияние способа осаждения на химический состав и величину поверхности нестаревшего гидроксида алюминия, полученного из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и аммиака [14, 15]

Условия осаждения		Периодическое				Непрерывное			
		Состав, %		S , м ² /г	Фазовый состав	Состав, %		S , м ² /г	Фазовый состав
pH	t, °C	NO_3^-	H_2O			NO_3^-	H_2O		
7	50	13,8	23,2	60	Аморфный	9,9	27,9	330	Псевдобемит
	70	12,1	23,0	85	»	2,4	21,2	330	»
9	50	—	25,0	210	Псевдобемит	—	23,0	320	»
	70	—	—	340	»	—	21,7	350	»

Рис. 2.10. Изменение величины поверхности (1, 2) и степени кристаллизации гидроксида алюминия (3, 4) от продолжительности старения. Осаждение при рН 7 и 70°C [15].

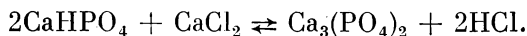
1, 3 — периодический режим; 2, 4 — непрерывный режим.



ют лучшими свойствами, чем катализаторы на основе гидроксида, полученного периодическим методом (табл. 2.3).

Таким образом, осаждение гидроксида алюминия в непрерывном режиме, особенно при низких рН и температурах, позволяет получать осадки, содержащие меньше основных солей, лучше окристаллизованные и с более развитой поверхностью, пористостью и лучшими каталитическими свойствами.

Преимущества непрерывного метода получения были установлены также Вассерманом с сотр. при разработке технологии производства ряда веществ сложного состава [18]. Исследование процессов, происходящих при осаждении дикальцийфосфата (CaHPO_4) приливанием $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ к раствору CaCl_2 , показало, что осадок образуется в условиях избытка ионов Ca^{2+} в начале осаждения и ионов PO_4^{3-} — в конце. Первичный осадок CaHPO_4 может реагировать с избыточными ионами кальция с образованием трикальцийфосфата:



В результате этого продукт реакции представляет собой не чистый CaHPO_4 , а содержит нежелательную примесь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Хотя реак-

Т а б л и ц а 2.2

Характеристика пористой структуры образцов оксида алюминия (по [16, 17])

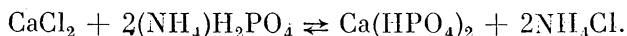
Показатель	Способ осаждения		Литературные ссылки
	непрерывный	периодический	
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	260	182	[16]
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,52	0,46	[16]
	0,84	0,77	[17]
Распределение объема пор по радиусам, отн. %			[16]
$<50 \text{ \AA}$	13	26	
$50-400 \text{ \AA}$	67	30	
$>400 \text{ \AA}$	20	44	
Средний радиус пор, \AA	76	85	[17]
Содержание примесей, %			[17]
SCl_4^{2-}	0,45	1,35	
Na_2O	0,05	0,08	

Таблица 2.3

Свойства гидрирующего катализатора на основе активного оксида алюминия, полученного в непрерывном и периодическом режимах [17]

Способ осаждения	Содержание активных компонентов, %		Насыпной вес, кг/л	Механическая прочность, кг/см ²	Глубина гидрирования, %
	WO ₃	Ni			
Непрерывный	24,8	3,5	1,1	302	96
Периодический	24,6	3,6	1,2	270	83

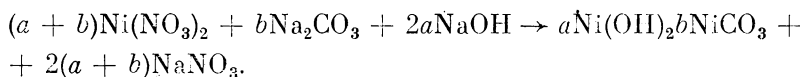
ция в принципе обратима, для смещения равновесия влево образующейся HCl недостаточно, и во избежание появления Ca₃(PO₄)₂ приходится вводить избыток H₃PO₄. При этом возникает опасность возникновения на определенных стадиях осаждения монокальцийфосфата по реакции



Получение дикальцийфосфата стехиометрического состава осаждением в периодическом режиме весьма затруднительно, если не сказать нереально, так как происходящее в процессе осаждения непрерывное изменение параметров системы неизбежно вызывает изменение состава осадка [19].

Получение стехиометрического CaHPO₄ значительно облегчается при осаждении его в непрерывном режиме, позволяющем строго соблюдать выбранные условия осаждения в узких пределах и, что весьма важно, поддерживать эти условия автоматически [20].

Существенное влияние способа осаждения на свойства осадка было обнаружено и для других систем. В работе [21] основной карбонат никеля получали приливанием раствора соды к раствору азотнокислого никеля. Вследствие гидролиза раствор углекислого натрия имеет состав: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$. При взаимодействии с нитратом никеля протекает реакция образования основной соли:



Бикарбонат натрия, образующийся при гидролизе, остается в маточном растворе, обуславливая этим неполноту использования соды. Осадок основного карбоната нестабилен, состав его зависит от pH среды, температуры, скорости осаждения и др. Степень полезного использования соды зависит от условий осаждения.

Значительно эффективнее протекает процесс получения основного карбоната никеля при проведении стадии осаждения в непрерывном режиме. Сравнение технологических показателей (табл. 2.4) убедительно показывает преимущества метода непрерывного осаждения перед периодическим: производительность оборудования по осаждению возрастает в 2—3 раза, содержание никеля в продуктах зна-

Сравнение технологических показателей при периодическом и непрерывном способах осаждения карбоната никеля (по [22])

Показатель процесса	Способ осаждения	
	непрерывный	периодический
Количество перерабатываемых сульфатных растворов, м ³	100	100
Требуемый реакционный объем, м ³	60	120
Режим осаждения:		
температура, °С	85±1,5	70—85
избыточное содержание со- ды в суспензии, г/л	2,0—2,2	1,0—3,0
pH реакционной среды	6,8	3—7
содержание Ni в осадке, %	46	36
Состав промытого осадка основно- го карбоната никеля, %		
Ni	46,2—49,4	35,9—37,5
Ca	0,18	0,30
Cl	0,12	0,77
сульфаты	3,5	9,07

чительно увеличивается, а количество примесей сильно снижается.

Еще более выразительные результаты получены при осаждении силиката свинца. В этом случае получение осадка в непрерывном режиме позволяет увеличить коэффициент фильтрации в 82 раза, существенно улучшить другие технологические показатели [23].

Благоприятное влияние осаждения в непрерывном режиме на свойства осадков сложного состава типа $\text{LaAlO}_3\text{—CaTiO}_3$ и $(\text{SrCaBi}_{2/3})\text{TiO}_3$ наблюдалось также в работе [13]. Авторы [13] показали, что проведение процесса осаждения гидроксида в непрерывном режиме позволяет снизить объемы реакторов в 10 раз, сократить длительность осаждения в 5 раз, автоматизировать процесс, упростить обслуживание и уменьшить занимаемую производственную площадь.

Только в сравнительно редких случаях, когда осаждаемое вещество образует трудногидролизуемые основные соли, бывает выгоднее осаждать приливанием раствора соли к раствору осадителя (или наоборот). Например, в работе [24] было исследовано влияние способа смешения растворов на свойства гидроксида меди. Образцы получали тремя способами: 1) одновременным сливанием растворов соли меди и осадителя; 2) прибавлением раствора Cu^{2+} к раствору осадителя и 3) прибавлением осадителя к раствору соли меди. В первом случае pH в процессе осаждения был постоянным, во втором — монотонно снижался, в третьем — возрастал. Во всех опытах осадки промывали водой до отсутствия анионов в фильтрате, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 70°C.

Результаты исследования показали, что образцы, полученные осаждением NaOH при постоянном pH 6—9 и комнатной температуре, являются основной солью состава $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCl}_2$. Повышение pH

осаждения обуславливает гидролиз основной соли, и при рН 12,5 осадок состоит из чистого $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Осадок, получаемый приливанием хлорида меди к раствору NaOH при конечном рН 6 и 20°C , состоит из основной соли, а при рН 10 — из гидроксида меди. При обратном порядке смешения (способ 3) в интервале конечных рН 6—10 образуется основная соль, которая частично гидролизуеться лишь при более высоких рН или температурах. Наблюдаемые зависимости, по-видимому, обусловлены сравнительно высокой устойчивостью основных солей меди, для гидролиза которых необходимы большие значения рН [24].

Из изложенного видно, что способ осаждения оказывает существенное влияние на состав осадков и соответственно на величину их поверхности. В условиях осаждения при переменном рН в состав осадка включается большее или меньшее количество основных солей, что приводит к уменьшению величины поверхности. При осаждении в условиях постоянного рН, при надлежащем значении последнего, количество входящих в состав осадка продуктов неполного гидролиза значительно меньше, и результаты хорошо воспроизводимы.

Значение рН при осаждении должно быть достаточно высоким (или низким), чтобы обеспечить быстрый гидролиз исходного вещества, но избежать образования побочных продуктов типа алюминатов, аммиакоатов, цинкатов или основных солей.

Еще более выгодным оказывается осаждение непрерывным способом с автоматическим регулированием режима [22].

Кроме перечисленных факторов, на свойства гидроксидов и оксидов оказывает влияние скорость сливания реагентов. Так, для гидроксида алюминия, получаемого из алюмината натрия и основного сульфата алюминия, показано [17], что с увеличением скорости осаждения насыпной вес, прочность и содержание продуктов неполного гидролиза возрастают, а величина поверхности, объем и средний радиус пор уменьшаются (табл. 2.5).

Такое влияние, по-видимому, обусловлено недостаточной интенсивностью перемешивания при больших скоростях смешения

Т а б л и ц а 2.5

Свойства гранул активного Al_2O_3 , полученных при различных скоростях подачи растворов алюмината натрия [17]

Скорость подачи раствора алюмината, кг Al_2O_3 /мин	Насыпной вес, кг/л	Коэффициент прочности, кг/мм ²	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å	Содержание примесей, %	
						SO_4^{2-}	Na_2O
1	0,45	0,64	280	1,21	86	0,21	0,02
5	0,57	1,20	240	0,89	74	0,30	0,05
9	0,68	1,71	200	0,70	70	0,82	0,11
12	0,78	2,60	160	0,58	73	2,50	0,25

П р и м е ч а н и е. Осаждение гидроксида алюминия при Н 8,5—9,5 и температуре $95-100^\circ\text{C}$.

растворов, вследствие чего в различных частях аппарата система имеет различный состав. К сожалению, на этот фактор зачастую не обращают должного внимания, поэтому иногда получаются невоспроизводимые результаты. Особенно часто невоспроизводимость наблюдается при переходе от лабораторных опытов к получению катализаторов в больших масштабах. Ввиду важности этого вопроса для приготовления катализаторов методом осаждения мы очень коротко рассмотрим основные положения, касающиеся использования мешалок. Для более подробного ознакомления следует обратиться к специальным монографиям [26, 27].

Равномерность распределения компонентов в системе и соответственно равномерность состава осадка определяют степенью перемешивания, которая зависит от конструкции мешалки и интенсивности вихревых потоков, образующихся при перемешивании. В качестве меры степени перемешивания в системах с жидкой фазой принимают окружную скорость мешалки ω (м/с), которая определяется следующим соотношением: $\omega_{\text{окр}} = \pi D_m N$, где D_m — диаметр и N — число оборотов мешалки. Существует много конструкций мешалок, от которых зависит характер траекторий потоков жидкости, движущихся в аппарате под их действием [26]. Для иллюстрации приведем схематическое изображение потоков жидкости, движущихся в аппарате с отражательными перегородками под действием турбинной мешалки с прямыми и изогнутыми лопатками (рис. 2.11, а). При отсутствии в аппарате отражательных перегородок под действием таких мешалок в сосуде образуется центральная воронка, в которой движение жидкости имеет ламинарный характер, и эффективность перемешивания снижается (рис. 2.11, б).

Павлушенко с сотр. [28] экспериментально исследовали влияние интенсивности перемешивания и конструкции мешалки на скорость гетерогенной реакции между бензойной кислотой и раствором NaOH. Из рис. 2.12 видно, что скорость реакции сильно зависит как от числа оборотов, так и от конструкции мешалки. В случае пропеллерной мешалки увеличение скорости взаимодействия приблизительно пропорционально увеличению числа оборотов. В случае турбинной мешалки при числе оборотов (N) 480 и 240 об/мин изменение менее резкое, но при $N = 120$ об/мин скорость реакции примерно в 2 раза больше, чем в случае пропеллерной. Это обусловлено большей интенсивностью перемешивания турбинной мешалкой. Проведенное в этой же работе исследование влияния диаметра мешалки показало, что для достижения интенсивного перемешивания диаметр мешалки должен быть не менее $1/3$ диаметра сосуда, в котором проводится реакция.

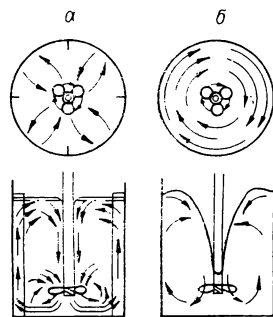


Рис. 2.11. Радиальные линии тока при перемешивании в жидкой фазе (а) и центральная вихревая воронка в системе без отражательных перегородок (б) [26].

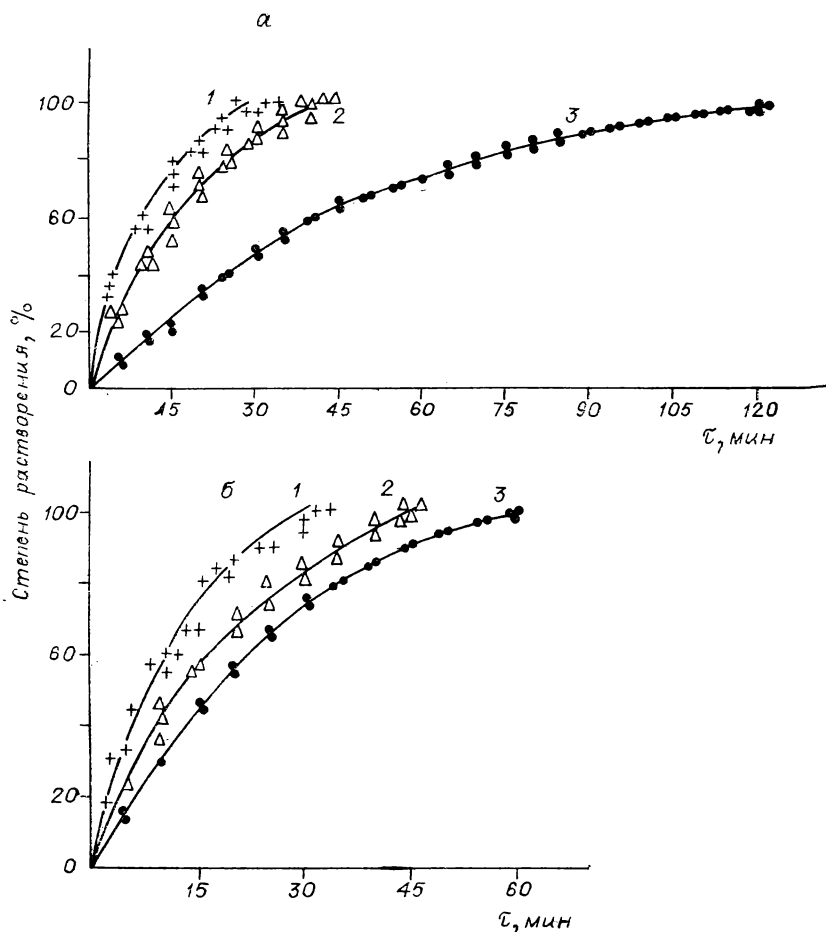


Рис. 2.12. Влияние скорости перемешивания на растворение бензойной кислоты [28].

Число оборотов в минуту: 1 — 480; 2 — 240; 3 — 120. Мешалка: α — пропеллерная; β — турбинная.

В работе [26] приведены значения частоты вращения мешалки турбинного типа для достижения желаемой степени перемешивания в зависимости от объема аппарата и диаметра мешалки (табл. 2.6). Видно, что при увеличении объема аппарата в 10^4 раз диаметр мешалки должен увеличиться в 20 раз, а число оборотов — уменьшиться примерно тоже в 20 раз.

При выборе типа мешалки необходимо учитывать вязкость системы, которая определяет силы, тормозящие перемешивание. На рис. 2.13 приведены типы мешалок, рекомендуемые для перемешивания жидкостей с различной вязкостью. Как видно, наиболее универсальными являются мешалки пропеллерного и турбинного типов.

Выбор скорости вращения турбинных мешалок в зависимости от требуемой степени перемешивания (по [26])

Объем аппарата V , м ³	Диаметр турбины D_T , м	Число оборотов мешалки N (с ⁻¹) при $\omega_{\text{обр}}$, м/с		
		низкой (2,54—3,30)	средней (3,30—4,05)	высокой (4,05—5,58)
0,0038	0,056	14,47—18,78	18,78—23,40	23,40—31,75
0,19	0,203	3,90—5,06	5,06—6,24	6,24—8,55
3,8	0,56	1,45—1,88	1,88—2,32	2,32—3,18
38	1,22	0,68—0,87	0,87—1,07	1,07—1,47

Во всех случаях диаметр мешалки должен быть не меньше 1/3 диаметра реактора.

3. СТАРЕНИЕ ОСАДКОВ

Гели и свежие осадки обладают большой избыточной свободной энергией и потому нестабильны: с течением времени, особенно при повышенной температуре, в них протекают различные процессы, объединяемые собирательным термином «старение». Стадия старения имеет большое значение для приготовления катализаторов и других пористых тел, так как в значительной мере определяет их химический состав, пористую структуру и прочность продуктов, получаемых осаждением.

Различают два типа процессов старения: физическое и химическое. В тех случаях, когда образующийся осадок имеет постоянный состав, но подвергающийся изменению, при старении происходят лишь усовершенствование структуры и габитуса кристаллов, десорбция примесей, захваченных в процессе осаждения, а также укрупнение первичных кристалликов.

Значительно более сложные процессы происходят при старении осадков переменного состава, к которым относится большинство систем, используемых для синтеза катализаторов. При хранении их под слоем жидкости кроме физического старения протекает ряд химических процессов, приводящих к изменению химических и физических свойств осадка [1, 18], например химического состава (гидролиз, гидратация, дегидратация и т. п.), дисперсности (элементы структуры могут диспергироваться или, наоборот, укрупняться, что обуславливает увеличение или уменьшение величины поверхности и изменение пористой структуры). Скорость и характер процессов, протекающих при старении, зависят от природы вещества и условий старения: природы жидкой среды, pH и температуры. Особенно существенное влияние на свойства исходных осадков оказывает старение в так называемых «гидротермальных» условиях, т. е. в присутствии воды и при температурах более 100°C.

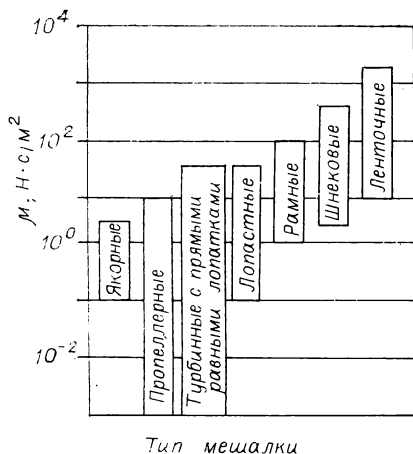


Рис. 2.13. Выбор типа мешалок в зависимости от вязкости обрабатываемой жидкости [26].

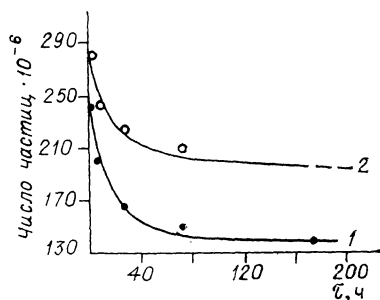


Рис. 2.14. Изменение числа частиц при старении осадков сульфата кальция [29].

Концентрация сливаемых растворов: 1 — 0,25 н.; 2 — 1 н.

Рассмотрим некоторые примеры протекания процессов старения для различных систем. Для удобства изложения разделим материал на несколько групп, объединяя в них вещества, сходные по характеру процессов, протекающих при старении.

3.1. Старение осадков постоянного состава

Рассмотрим старение осадков, при котором не происходит изменения их химического состава, а только совершенствование решетки и укрупнение частиц.

Типичными примерами осадков такого рода являются сульфаты металлов II группы [29—32]. Так, исследование старения осадков сульфата кальция, полученных сливанием растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 , показало, что при стоянии осадков в насыщенном растворе CaSO_4 с течением времени происходит уменьшение числа частиц и изменение распределения их по размерам: доля крупных частиц (12—14 мкм) возрастает, а мелких (3—6 мкм) — сокращается. Соответственно этому величина поверхности осадка со временем уменьшается (рис. 2.14). При прочих равных условиях дисперсность кристалликов зависит от концентрации растворов исходных реагентов: повышение концентрации обуславливает увеличение дисперсности [29]. Одновременно с уменьшением числа кристалликов и увеличением их размера наблюдается уплотнение осадка, которое авторы [29] на основании сопоставления результатов седиментационного и дилатометрического анализов объясняют совершенствованием кристаллической структуры.

3.2. Химическое старение гидроксидов

Старение гидроксидов рассматривалось нами в гл. 1 и в [1], поэтому здесь мы очень кратко остановимся на влиянии этой стадии на свойства наиболее важных компонентов катализаторов — силикагеля и гидроксида алюминия.

Силикагель. В работах [33—37] показано, что нестаревший гель SiO_2 образует ультратонкопористую структуру. По мере старения геля объем и преобладающий радиус пор существенно возрастают. Одновременно изменяется и величина поверхности: уже после старения в течение 5 сут наблюдаются заметные изменения, а через месяц величина поверхности уменьшается в 1,7 раза, общий объем и средний радиус пор возрастают в 3—5 раз. Это было объяснено тем, что в процессе старения происходит дальнейшая конденсация макромолекул SiO_2 с образованием сравнительно жесткого каркаса, который при сушке деформируется значительно меньше, чем нестаревший [33—36].

Изменения пористой структуры при старении наблюдаются не только для гидро-, но и для ксерогеля. Еще большие изменения структуры происходят при старении в жидкой фазе, особенно при повышенных температурах, т. е. в гидротермальных условиях.

Рядом исследователей [37—46] показано, что увеличение температуры и продолжительности гидротермальной обработки обуславливает быстрое снижение величины поверхности, увеличение диаметра пор и размера элементов структуры (рис. 2.15, 2.16).

Существенное влияние на скорость изменения структуры силикагеля при гидротермальной обработке оказывает состав жидкой фазы: повышение pH и введение солей ускоряют процесс гидротермального старения [41—43]. Кроме того, скорость изменения вели-

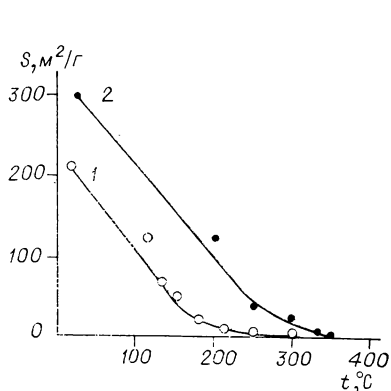


Рис. 2.15. Зависимость величины поверхности от температуры гидротермальной обработки промышленного (1) и модельного (2) силикагелей [39].

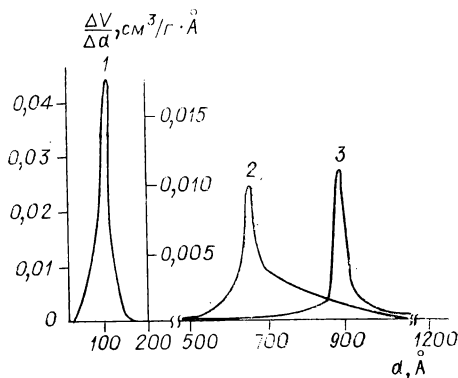


Рис. 2.16. Влияние продолжительности гидротермальной обработки силикагеля КСК при 250°C на распределение объемов пор по эффективным диаметрам (по [39]).

1 — исходный; 2 — 5 ч; 3 — 20 ч.

чины поверхности зависит от присутствия примесей: в одинаковых условиях величина поверхности «модельного» силикагеля, полученного в лаборатории из химически чистых реактивов, более устойчива, чем силикагеля, полученного в промышленных условиях и потому содержащего ощутимые количества примесей [39, 40].

Электронно-микроскопические и адсорбционные измерения, проведенные различными авторами [36, 38—46], показали, что изменения пористой структуры, наблюдавшиеся при гидротермальной обработке, обусловлены изменением скелета силикагеля. При повышении температуры и продолжительности автоклавирования на начальных стадиях превращения рост глобул происходит в основном благодаря процессу зарастания мест контактов между частицами, особенно на участках с наиболее плотной упаковкой вследствие повышения растворимости SiO_2 . Так, после автоклавирования в течение 4 ч при 130—150°C первоначальные частицы с $D = 100\text{—}125 \text{ \AA}$ увеличиваются до 300 \AA . Одновременно происходит их срастание в цепочки и агрегаты. После гидротермальной обработки при 180°C глобулы плотно срастаются, образуя переплетающиеся между собой «червеобразные» частицы, между которыми имеются каналы-поры. Дальнейший рост температуры автоклавирования обуславливает прогрессирующее уплотнение и повышение доли крупных пор. Особенно интересна и важна обнаруженная авторами немонотонность изменения пористой структуры: наряду с уплотнением структуры на некоторых стадиях гидротермальной обработки наблюдается появление вторичной пористой структуры, характеризующейся очень малыми размерами. Благодаря этому термостойкость силикагеля снижается, так как тонкие поры начинают спекаться уже при 450°C, и при повышении температуры прокаливания на воздухе до 750°C ультрапоры почти исчезают, однако полное отсутствие их фиксируется лишь после прокаливания при 900°C [45]. Прокаливание в атмосфере водяного пара позволяет достичь такого же результата при значительно более низких температурах.

Изменение пористой структуры силикагелей возможно при старении их в условиях не только повышенных температур (гидротермальное модифицирование), но и отрицательных. Так, в работе [47], в которой исследовалось влияние температуры промораживания гидрогелей SiO_2 на пористость ксерогеля, показано, что при понижении температуры замораживания объем пор продукта существенно сокращается.

Гидроксид и оксид алюминия. Свежеосажденный гидроксид алюминия, полученный в периодическом режиме, рентгеноаморфен, содержит большие количества основных нитратов и нестехиометрической «воды» [1]. При старении под слоем воды или маточного раствора происходят гидролиз основных солей и кристаллизация гидроксида, содержание «воды» приближается к стехиометрическому. Скорость старения зависит от условий и с повышением pH и температуры возрастает, особенно в гидротермальных условиях [48—51]. Большие изменения в гидротермальных условиях претерпевает так-

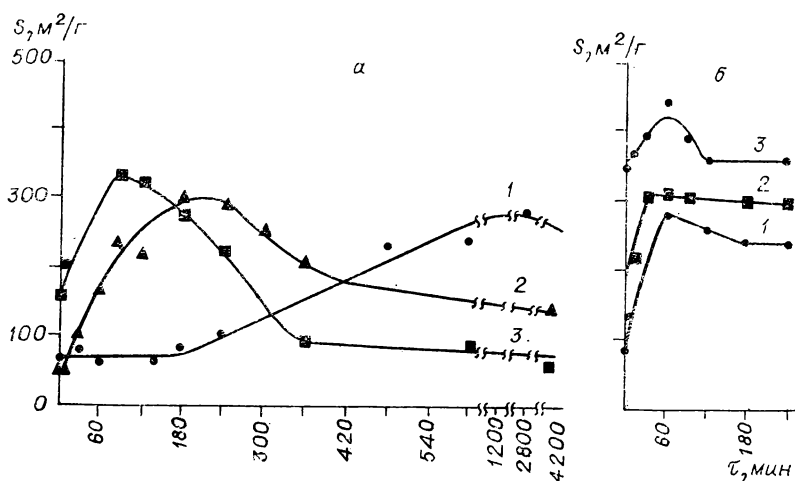


Рис. 2.17. Изменение величины поверхности образцов гидроксида алюминия, старевших при разных температурах и значениях pH [1].
 а — комнатная температура, pH 9 (1), 10 (2), 11 (3); б — pH 7, 70°C (1), pH 7, 90°C (2), pH 9, 70°C (3).

же оксид алюминия. Так, обработка Al_2O_3 , полученного прокаливанием байеритного гидроксида при 450°C, обуславливает постепенную гидратацию его в бемит уже при температурах 100–150°C [53].

Наряду с изменением химического и фазового состава при старении в большинстве случаев происходит изменение дисперсности гидроксида: величины его поверхности и характера пористой структуры. В работах [1, 14, 53, 54] показано, что свежесоажденный гидроксид алюминия состоит из сравнительно крупных агрегатов первичных частиц, и поверхность ксерогеля составляет всего несколько десятков метров. Пористая структура таких образцов характеризуется наличием весьма тонких капилляров с преобладающим радиусом около 10 Å. По мере старения в результате гидролиза основных солей происходят распад агрегатов и увеличение размера поверхности, достигающего максимума, положение которого зависит от условий старения. После достижения максимума величина поверхности снижается или остается постоянной (рис. 2.17).

Удельная поверхность увеличивается симбатно кристаллизации гидроксида, и при комнатной температуре и невысоком pH наблюдается довольно длительный (~120 мин) индукционный период, в течение которого величина поверхности не изменяется. Повышение pH и температуры обуславливает увеличение скорости формирования поверхности, индукционный период исчезает, а время, необходимое для достижения максимальной величины поверхности, сокращается [1]. Уменьшение размера поверхности происходит вследствие срастания очень малых первичных частиц (40–50 Å) в крупные агрегаты [1, 15, 51].

Следует отметить, что изменение величины поверхности гидроксида в процессе старения имеет место только при осаждении его в периодическом режиме. При осаждении в непрерывном режиме, когда гидролиз и кристаллизация протекают быстро и без индукционного периода, формирование поверхности также идет без индукционного периода: свежесосажденный гидроксид алюминия сразу характеризуется высокоразвитой поверхностью, величина которой в процессе старения больше не изменяется [15].

Еще более резкие изменения величины поверхности и пористой структуры наблюдаются при гидротермальной обработке. В работах [48, 50, 53, 55] исследовалось влияние условий гидротермальной обработки гидро- и ксерогеля гидроксида и оксида алюминия на их структуру. Гидротермальной обработке подвергали: а) осадок, старевший в маточном растворе в течение суток и затем промытый дистиллированной водой, и б) осадок, старевший в маточном растворе при pH 9,5 в течение 7 сут. Осадок (а) автоклавировали под слоем воды, а осадок (б) — под слоем маточного раствора. Автоклавиrowание проводили при температурах 100—350°C в течение 3—50 ч (табл. 2.7).

Полученные авторами экспериментальные результаты показали, что в гидротермальных условиях превращения гидрогеля происходит сравнительно легко: в интервале температур 100—150°C большая часть исходного гидроксида превращается уже через 3 ч. При температурах более 150°C величина поверхности монотонно умень-

Т а б л и ц а 2.7

Влияние условий гидротермальной обработки на величину поверхности и пористую структуру гидроксида и оксида алюминия

Температура, °С	Продолжительность автоклавирования, ч	Алюмогидрогель (по [49])						Гидроксид алюминия [53]			Оксид алюминия [53]		
		старел в маточном растворе 1 сут			старел в маточном растворе 7 сут			S	V _s	d	S	V _s	d
		S	V _s	d	S	V _s	d						
100	3	107	0,28	1,05	261	0,32	49	242	0,18	30	301	0,38	50
100	50	110	0,30	109	220	0,29	53	175	0,20	46	284	0,41	58
150	3	244	0,39	64	259	0,45	70	150	0,32	51	253	0,50	79
150	50	225	0,49	87	220	0,50	91	248	0,39	63	230	0,50	87
200	3	—	—	—	—	—	—	223	0,40	72	234	0,54	92
200	50	—	—	—	—	—	—	156	0,41	105	211	0,56	106
250	3	181	0,54	119	180	0,52	115	150	0,41	109	180	0,51	113
250	50	145	0,58	160	143	0,58	162	126	0,38	121	165	0,57	138
300	3	—	—	—	—	—	—	110	0,43	156	173	0,49	113
300	50	—	—	—	—	—	—	75	0,38	203	151	0,49	130
350	3	104	0,53	204	103	0,62	240	101	0,41	162	141	0,53	150
350	50	102	0,87	341	85	0,73	344	70	0,40	229	123	0,54	175

П р и м е ч а н и е. S — удельная поверхность, м²/г; V_s — объем пор, см³/г; d — диаметр пор, Å.

шается, а диаметр пор возрастает. При температурах менее 150°C осадок, старевший только сутки, обладает существенно более низкой величиной поверхности, чем старевший в течение 7 сут, однако после автоклавирования при 150°C различие исчезает. К сожалению, в этой работе не определяли количество нитратов, а наблюдаемые различия могут быть обусловлены различной степенью гидролиза основных солей, содержание которых, как известно, оказывает весьма важное влияние на величину поверхности и пористую структуру.

Текстура оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида, подвергнутого гидротермальной обработке, подчиняется тем же закономерностям, что и текстура гидроксидов: по мере увеличения температуры и продолжительности автоклавирования величина поверхности уменьшается, а объем и диаметр пор возрастают. Абсолютное значение величины поверхности и объема пор гидроксида алюминия, автоклавированного при температуре $\geq 150^\circ\text{C}$, меньше, чем оксида, полученного его прокаливанием. Аналогичные результаты получены и в более поздней работе [55].

Исходный гидроксид после прокаливании при 600 и 700°C превращается в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образец, автоклавированный при 170°C и прокаленный при 600°C, наряду с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит также бемит; образцы, автоклавированные при более высоких температурах, состоят только из бемита.

Наиболее развитой поверхностью обладает образец, автоклавированный при 170°C; с повышением температуры обработки величина удельной поверхности монотонно снижается, а эффективный радиус пор возрастает.

Гидроксид и оксид железа. Изменение химического и фазового состава, а также дисперсности осадков FeOOH в процессе старения подробно изучено различными авторами. В табл. 2.8 представлены результаты исследования влияния условий старения при атмосферном давлении и температурах более 100°C на химические и физические свойства гидроксида железа [56—58]. Осадки получали при pH 4,8 и 12 и температурах 20 и 80°C, старели они при этих же условиях в течение различного времени. Все свежие осадки представляют собой слабокристаллизованный $\alpha\text{-FeOOH}$ с примесью $\gamma\text{-FeOOH}$, состоящий из частиц диаметром 30 Å. Старение в течение до 168 ч при 20°C осадков, полученных при всех pH, не изменяет заметно ни фазового состава, ни дисперсности первичных частиц. Дальнейшее старение осадков, полученных при pH 4 (до 528 ч) и pH 8 (до 72 ч), также не оказывает влияния на фазовый состав и дисперсность частиц гидроксида. Осадки, полученные при 20°C и pH 12 и старевшие в течение еще 240 ч, наряду с $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$ содержат игольчатые частицы длиной 1250 Å и толщиной 150 Å. Образцы, осажденные при 80°C, кристаллизуются значительно быстрее: уже через 3 ч наряду с мелкими частицами FeOOH диаметром 30 Å наблюдаются их игольчатые сростки, а в осадках, полученных при pH 8 и 4, даже следы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение продолжительности старения обуслови-

Влияние условий гидротермальной обработки на структуру неотмытого гидрогеля $\text{FeOOH}-\text{H}_2\text{O}$ [59]

Температура, °C	Продолжительность обработки, ч	S , м ² /г	V_s , см ³ /г	d , Å	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Истинная плотность, г/см ³
20	—	349	0,21	24	1,16	3,0
100	3	319	0,28	35	—	—
	6	219	0,30	35	0,56	4,65
	12	121	0,27	89	—	—
	50	32	0,29	362	0,52	—
150	3	110	0,28	102	0,48	4,88
	6	33	0,25	303	—	—
	12	30	0,25	333	—	—
	25	25	0,27	432	0,35	5,1
250	3	21	0,25	476	0,25	4,98
	6	19	0,25	527	—	—
	12	21	0,31	590	—	—
	25	17	0,28	658	0,41	5,13
350	3	20	0,24	480	—	—
	6	18	0,26	577	0,09	5,15
	12	16	0,25	625	—	—
	25	15	0,25	666	—	—

вает дальнейшее срастание первичных частиц в сравнительно крупные конгломераты.

В условиях гидротермального старения гидроксид железа претерпевает существенные изменения химического и фазового состава: происходят постепенная дегидратация гидроксида, образование оксида и кристаллизация его в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После обработки при 100°C значительно уменьшается содержание структурной «воды» и увеличивается плотность. После гидротермальной обработки при 250°C осадок практически нацело превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Характер изменения химического и фазового состава ксеро- и гидрогелей как отмытых, так и неотмытых одинаков [59].

Параллельно с изменением химического и фазового состава изменяется и текстура образцов (см. табл. 2.8). В отличие от силикагеля текстура неотмытого гидроксида железа изменяется при автоклавировании меньше, чем отмытого.

Как видно из табл. 2.8, увеличение температуры и продолжительности гидротермальной обработки обуславливает монотонное снижение величины поверхности (возрастания ее ни при каких условиях не наблюдается), объем пор после обработки при 100°C возрастает от 0,21 до 0,28 см³/г, после чего остается практически постоянным. В противоположность этому диаметр пор значительно растет, причем с повышением температуры и длительности обработки увеличивается его абсолютное значение [59].

Гидроксид и оксид хрома. Свежеосажденный гидроксид хрома аморфен и состоит из частиц размером 300—400 Å. При комнатной

температуре аморфная структура сохраняется длительное время. Постепенно, особенно при нагревании, крупные частицы распадаются на более мелкие размером 50—70 Å. Состав свежееосажденных частиц соответствует формуле $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по мере старения и распада крупных частиц содержание воды уменьшается. Старение в гидротермальных условиях обуславливает постепенный, через ряд промежуточных состояний, распад гидроксида и образование гексагонального $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [60].

В отличие от гидроксида железа при изменении условий гидротермального старения величина поверхности изменяется не монотонно: при постоянной продолжительности старения (3 ч) с повышением температуры величина поверхности вначале возрастает, проходит через максимум при 200°C, после чего монотонно снижается. При 100°C и увеличении продолжительности старения от 3 до 50 ч величина поверхности постепенно возрастает от 356—372 до 409—420 м²/г. При более высоких температурах, несмотря на происходящее при этом изменение фазового состава, наблюдается лишь постепенное уменьшение размера поверхности. Объемы и радиусы пор с увеличением температуры и продолжительности гидротермального старения монотонно возрастают [61, 62]. По мнению авторов [60], наблюдаемые явления можно объяснить тем, что рост вторичных частиц происходит не путем переконденсации через раствор, а «ориентированным наращиванием» зародышей на определенные грани «центров кристаллизации».

Гидроксид и оксид меди. Во многих случаях при старении гидроксида меди в воде или водных растворах солей происходит более или менее быстрое превращение его в оксид. Скорость этого процесса зависит от температуры, состава окружающей среды и дисперсности исходного гидроксида. С увеличением температуры скорость разложения гидроксида возрастает: в области температур 25—50°C энергия активации процесса разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ составляет 27,5, при температурах 50—100°C — 13,7 ккал/моль. Уменьшение энергии активации при повышении температуры может указывать на переход реакции в диффузионную область. Эти предположения подтверждаются увеличением скорости процесса при перемешивании. Кинетика процесса превращения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuO имеет типичный топахимический характер (рис. 2.18). На кинетических кривых наблюдается больший или меньший индукционный период [24].

По мнению авторов [24], процесс старения гидроксида меди в воде или водных растворах состоит из следующих стадий: 1) распадглобулярных довольно крупных частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием кол-

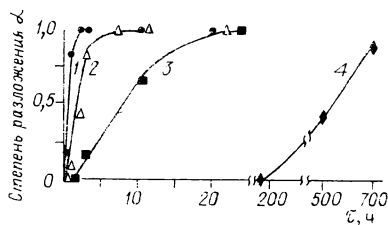


Рис. 2.18. Влияние продолжительности старения на степень разложения гидроксида меди в воде при 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25°C (4) [24].

лоидного раствора с размером частиц $\sim 40 \text{ \AA}$; 2) структурная перестройка коллоидных частиц гидроксида в частицы CuO примерно такого же размера; 3) срастание образовавшихся частиц CuO в более крупные «соматоиды», достигающие размера в несколько тысяч ангстрем. При температурах менее 50°C процесс лимитируется второй стадией — химическим превращением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuO . В диффузионной области при более высоких температурах, по-видимому, лимитирующей является первая стадия — диспергация игл $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до частиц коллоидных размеров.

В результате быстрого срастания первичных частиц снижается величина поверхности образующегося оксида меди: независимо от условий старения удельная поверхность осадка уменьшается пропорционально содержанию CuO в образцах: от $60\text{--}70 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до $15 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ для чистого CuO .

Оксигидраты элементов IV группы. Чертовым и сотр. [63, 64] было исследовано влияние старения в гидротермальных условиях на величину поверхности и пористую структуру оксигидратов Ti , Zr ,

Т а б л и ц а 2.9

Влияние условий гидротермальной обработки на величину поверхности и пористую структуру ксерогелей (по [63, 64])

Длительность, ч	100°C			200°C			300°C			400°C		
	S	V_s	d	S	V_s	d	S	V_s	d	S	V_s	d

Исходный ксерогель $\text{ZrO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$: $S=247 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_s=0,22 \text{ см}^3/\text{г}$; $d=36 \text{ \AA}$

3	342	0,20	23	174	0,29	67	75	0,17	91	51	0,20	158
6	351	0,22	26	110	0,27	98	60	0,18	120	44	0,19	173
12	332	0,26	27	105	0,18	69	62	0,19	123	45	0,23	204

$\text{TiO}_2 \cdot 0,39\text{H}_2\text{O}$: $S=450 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_s=0,26 \text{ см}^3/\text{г}$; $d=23 \text{ \AA}$

3	262	0,27	41	167	0,30	76	100	0,36	144	41	0,32	312
6	240	0,28	45	165	0,32	80	104	0,37	142	38	0,32	337
12	221	0,28	51	170	0,32	75	78	0,36	185	35	0,31	355

$\text{SnO}_2 \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$: $S=220 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_s=0,12 \text{ см}^3/\text{г}$; $d=22 \text{ \AA}$

3	238	0,14	24	174	0,15	35	121	0,18	60	78	0,19	97
6	237	0,14	24	168	0,16	38	122	0,22	66	81	0,20	99
12	240	0,14	23	160	0,15	37	120	0,18	60	75	0,19	101

$\text{GeO}_2 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$: $S=26 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_s=0,08 \text{ см}^3/\text{г}$; $d=133 \text{ \AA}$

3	8	0,05	250	4	—	—	—	—	—	—	—	—
6	6	0,04	267	4	0,03	300	—	—	—	—	—	—
12	6	0,02	133	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$\text{PbO}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$: $S=35 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_s=0,20 \text{ см}^3/\text{г}$; $d=228 \text{ \AA}$

3	26	0,21	324	24	0,27	430	—	—	—	—	—	—
6	27	0,20	296	21	0,24	468	—	—	—	—	—	—
12	27	0,20	296	19	0,25	525	—	—	—	—	—	—

Sn, Ge и Pb. Образцы получали гидролизом хлоридов и плумбата натрия с последующей отмывкой и сушкой. Содержание структурной воды ($n = \text{H}_2\text{O}/\text{MeO}_2$) зависит от природы оксида и изменяется от 0,7 для ZrO_2 до 0,14 для GeO_2 . Фазовый состав и содержание структурной воды в GeO_2 и PbO_2 в процессе гидротермальной обработки не изменяются, в оксигидратах же Ti, Zr и Sn изменяются, а именно: а) при увеличении температуры и продолжительности гидротермальной обработки содержание структурной воды существенно снижается и б) на некоторой стадии гидротермального старения оксид кристаллизуется. В гидротермальных условиях кристаллизация происходит при значительно более низких температурах, чем при прокаливании на воздухе.

Исследование влияния условий гидротермальной обработки на величину поверхности и пористую структуру оксигидратов и оксидов IV группы показало, что во всех случаях повышение температуры обуславливает уменьшение величины поверхности и увеличение размера пор; объем пор изменяется мало, возможно в пределах точности измерений. Увеличение продолжительности автоклавирования от 3 до 12 ч мало влияет на характер пористой структуры образцов, однако при длительности автоклавирования менее 3 ч имеют место значительные изменения, характер которых зависит от температуры и природы оксида. Так, у ZrO_2 происходит увеличение размера поверхности, у SnO_2 пористая структура до и после гидротермальной обработки практически одинакова, у остальных оксидов наблюдается более или менее интенсивное снижение величины поверхности и увеличение диаметра пор (табл. 2.9).

3.3. Старение систем сложного состава

Многими авторами показано, что при соосаждении и старении бинарных систем между компонентами осадка может происходить взаимодействие с образованием соединений постоянного или переменного состава. Исследования, относящиеся к этому вопросу, подробно рассмотрены в [1]. Здесь мы изложим только более новые результаты, касающиеся влияния условий гидротермальной обработки на фазовый, химический состав и текстуру алюмохромовой и железохромовой гидроксидных систем.

В работе [65] изучено старение алюмохромовой гидроксидной системы в гидротермальных условиях при температурах 200 и 300°C. Установлено, что свежесоажденные гидрогели аморфны и состоят из агрегатов частиц размером $\sim 40 \text{ \AA}$. Старение при 200°C обуславливает распад агрегатов и образование двухфазной системы: игольчатых частиц бемита и гексагональных частиц твердого раствора на основе $\alpha\text{-CrOON}$. Кристаллизация фазы на основе Al(III) происходит медленно, а на основе Cr(III) — быстрее, чем индивидуальных гидроксидов, что, по мнению авторов [65], подтверждает взаимодействие между компонентами системы. Еще более четкие результаты показали исследования образцов, старевших при 300°C.

Обсуждение полученных данных позволило авторам сделать вывод о том, что в процессе осаждения и гидротермального старения в соосажденных гидрогелях $\text{Al(III)} - \text{Cr(III)}$ имеет место взаимодействие между компонентами, в результате которого образуются фаза бемита и ограниченный ряд твердых растворов на основе $\alpha\text{-CrOOH}$, содержащих до 30 ат. % Al . Взаимодействие между компонентами системы происходит в момент образования осадка.

В противоположность этому исследования гидроксидов железохромовой системы [66, 67] показали, что полученные при pH 5,5 и нестаревшие осадки аморфны и состоят из агрегатов первичных частиц размером $\sim 40 \text{ \AA}$. В гидротермальных условиях после достижения температуры 200°C на электронных дифрактограммах наблюдаются линии, соответствующие несовершенным структурам $\alpha\text{-CrOOH}$ и FeOOH . По мнению авторов, это означает, что исходный гидрогель является смесью гидроксидов Fe и Cr , и на начальном этапе старения кристаллизация происходит в объеме первичных частиц гидрогелей Fe(III) и Cr(III) . После старения в течение 120 ч осадок состоит из $\alpha\text{-FeOOH}$ (75 %), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (25 % общего количества Fe) и $\alpha\text{-CrOOH}$. Образование при старении индивидуального гидрогеля Fe(III) только $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ указывает на изменение направления фазовых превращений в системе; это обусловлено влиянием акваионов Cr(III) в смешанных растворах на стадии поликонденсации, изменяющих свойства полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворах индивидуальных солей Fe(III) .

Одним из результатов соосаждения является изменение скоростей кристаллизации компонентов системы: скорость кристаллизации труднокристаллизующегося гидрогеля Cr(III) возрастает, а гидрогеля Fe(III) — уменьшается, в бинарной системе скорости сближаются. Повышение pH при осаждении от 5,5 до 12 приводит к значительному уменьшению скорости кристаллизации системы.

На основании ряда экспериментальных результатов авторы [66] пришли к заключению, что нестаревший осадок гидрогелей $\text{Fe(III)} - \text{Cr(III)}$ состоит из смешанных агрегатов частиц гидрогеля Cr(III) , включающих некоторое количество первичных частиц гидрогеля Fe(III) и частиц гидрогеля Fe(III) , содержащих первичные частицы гидрогеля Cr(III) . Следствием такой структуры осадков, затрудняющей перемещение первичных частиц, является наблюдаемое повышение температуры кристаллизации по сравнению с чистыми гидроксидами. Истинные твердые растворы между компонентами осадка не образуются, что, по мнению авторов, обусловлено «несовместимостью» гидроксосоединений Fe(III) и Cr(III) на стадии соосаждения [66].

В процессе старения происходят кристаллизация частиц осадка, распад смешанных агрегатов и образование вторичных частиц индивидуальных гидроксидов $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-CrOOH}$, очищенных от примеси второго компонента.

Прокаливание при температурах $405\text{--}460^\circ\text{C}$ обуславливает взаимодействие между частицами осадка с образованием кристаллов

твёрдого раствора на основе $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, содержащих $\sim 30\%$ Fe_2O_3 . При температурах $460\text{--}520^\circ\text{C}$ кристаллизуется второй твёрдый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащий $\sim 20\%$ Cr_2O_3 [67].

Наряду с изменением химического и фазового состава в процессе старения происходят изменения морфологической структуры осадка и дисперсности его частиц. Так, в работе [65] показано, что величина поверхности чистого гидроксида хрома и содержащего значительные количества алюминия при увеличении продолжительности старения претерпевает сильные изменения: у нестаревших образцов она близка к $100\text{ м}^2/\text{г}$, после гидротермального старения в течение 6 ч резко увеличивается до $380\text{--}440\text{ м}^2/\text{г}$ и при более длительном старении снова снижается почти до исходной величины $\sim 100\text{ м}^2/\text{г}$, после чего изменяется мало. В случае образцов промежуточного состава столь резких изменений не наблюдается: с увеличением продолжительности гидротермального старения величина поверхности монотонно снижается. Электронно-микроскопическое исследование структуры осадков показало, что нестаревшие образцы состоят из агрегатов первичных частиц. В процессе старения происходят распад агрегатов и постепенное формирование вторичных гексагональных кристаллов и игольчатых частиц бемита (табл. 2.10). Различие в величинах поверхности у образцов разного состава, по-видимому, обусловлено изменением соотношения между частицами отдельных фаз вследствие неодинаковой скорости их формирования [65].

В противоположность этому величина поверхности соосаженных и нестаревших железохромовых образцов с различным соотношением компонентов в пределах точности определений совпадает с величиной поверхности механических смесей ксерогелей индивидуальных гидроксидов соответствующего состава. Это подтверждает изложенные выше представления о том, что осадок гидрогелей является смесью частиц индивидуальных гидрогелей.

Старение осадков в гидротермальных условиях приводит к существенным изменениям величины поверхности как индивидуального гидроксида хрома, так и бинарных образцов: после гидротермальной обработки в течение 6—12 ч величина поверхности достигает максимума, после чего снижается вначале резко, а затем медленно (рис. 2.19).

Еще более сложные превращения происходят при старении осадков углекислых солей. Например, в работах Вассермана с сотр. [18, 68, 69] показано, что осадки основных карбонатов, образовавшиеся при взаимодействии растворов солей с раствором углекислого натрия, в процессе старения могут: 1) изменять физические свойства в направлении совер-

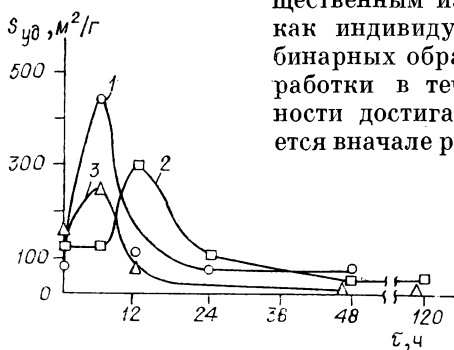


Рис. 2.19. Изменение величины поверхности железохромовых образцов от продолжительности старения при pH 5,5 и 200°C [68].

1 — гидрогель Cr (III); 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1$; 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3 : 1$.

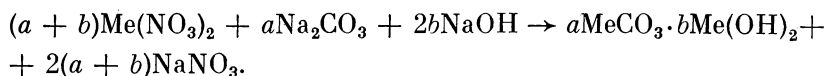
Морфологическая структура, фазовый состав и $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) образцов серии ГАХ — (п) — $200^\circ - \tau$ (по [65])

Al/Cr=n	Время старения осадков, ч									
	0		6		12		24		48	
	морфология	$S_{уд}$	морфология	$S_{уд}$	морфология	$S_{уд}$	морфология	$S_{уд}$	морфология	$S_{уд}$
3 : 1	АПЧ	93	АПЧ, иглы псевдобемита, $l=700 \text{ \AA}$	382	ПЧ, НГВК α^* -CrOОН, $d=150 \text{ \AA}$; иглы γ -AlOОН, $l=200-1000 \text{ \AA}$, $d=60-300 \text{ \AA}$	116	НГВК α^* -CrOОН, $d=200-400 \text{ \AA}$; иглы γ -AlOОН, $l=300-1000 \text{ \AA}$, $d=60-300 \text{ \AA}$	97	НГВК α^* -CrOОН, $d=200-400 \text{ \AA}$; иглы γ -AlOОН, $l=300-1500 \text{ \AA}$, $d=200-300 \text{ \AA}$	94
1 : 1	АПЧ	174	ПЧ, АПЧ псевдобемита	183	ПЧ, НГВК α^* -CrOОН, $d=100-200 \text{ \AA}$; иглы γ -AlOОН, $l=2000 \text{ \AA}$, $d=60-200 \text{ \AA}$	163	ПЧ, НГВК α^* -CrOОН, $l=150-300 \text{ \AA}$; иглы γ -AlOОН, $l=500-2000 \text{ \AA}$, $d=60-300 \text{ \AA}$	135	Морфология та же, что и при $\tau_{\text{стар}}=24 \text{ ч}$	90
1 : 3	ПЧ, АПЧ	208	ПЧ, АПЧ α -CrOОН	215	ПЧ, НГВК α^* -CrOОН, $d=120-180 \text{ \AA}$	151	НГВК α^* -CrOОН, $d=120-300 \text{ \AA}$	126	НГВК α^* -CrOОН, $d=120-300 \text{ \AA}$	127
ГХ	АПЧ	100	ПЧ	440	ПЧ, НГВК α^* -CrOОН, $d=150-300 \text{ \AA}$	103	ПЧ, ГВК α -CrOОН, $d=200-400 \text{ \AA}$	64	ГВК α -CrOОН, $d=200-400 \text{ \AA}$	50

Примечание. ПЧ — первичные частицы ($d=40-70 \text{ \AA}$); АПЧ — агрегаты первичных частиц; ГВК — гексагональные вторичные кристаллы; НГВК — несовершенные гексагональные вторичные кристаллы; α^* -CrOОН — не наблюдавшаяся ранее фаза, межплоскостные расстояния которой несколько уменьшены относительно чистой α -CrOОН.

шенствования кристаллической структуры, снижения дисперсности и т. п., то есть подвергаться физическому старению, и 2) изменять химический состав.

В общем виде процесс образования основного карбоната двухвалентного металла можно выразить следующей схемой:



При взаимодействии с маточным раствором свежесформованный осадок основного карбоната может претерпевать вторичные превращения, приводящие к изменению как состава жидкой и твердой фаз, так и вторичной структуры последней. Старение, при котором изменяется состав системы осадок — маточный раствор, называется хемотрением.

Вассерман [18] рассматривает следующие наиболее важные типы взаимодействия осадка с компонентами маточного раствора: 1) реакция нейтрализации взаимодействием осадка с двууглекислой солью в маточном растворе; 2) гидролиз осадка в результате взаимодействия его с водой маточного раствора; 3) обмен с нейтральной солью в маточном растворе; 4) взаимодействие компонентов осадка между собой с образованием нового компонента — химического соединения или твердого раствора.

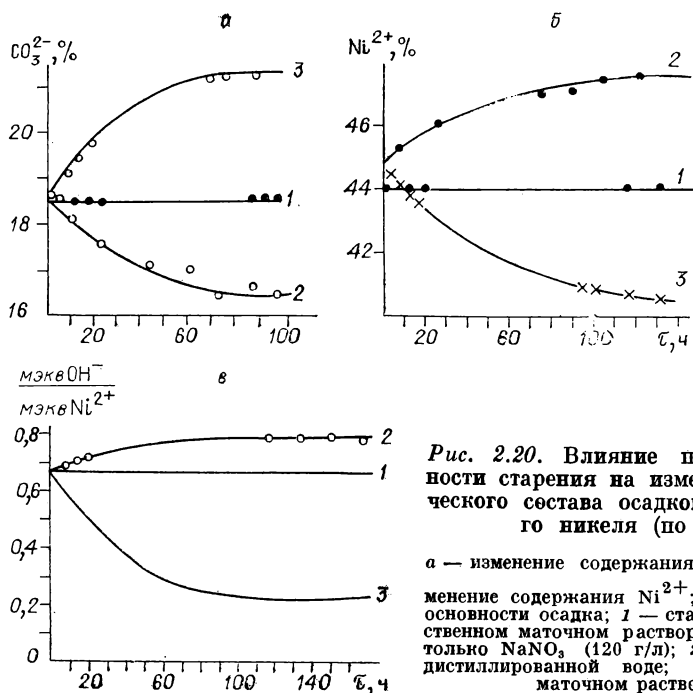


Рис. 2.20. Влияние продолжительности старения на изменение химического состава осадков углекислого никеля (по [69]).

а — изменение содержания CO_3^{2-} ; б — изменение содержания Ni^{2+} ; в — изменение основности осадка; 1 — старение в искусственном маточном растворе, содержащем только NaNO_3 (120 г/л); 2 — старение в дистиллированной воде; 3 — старение в маточном растворе.

Иллюстрации влияния различных типов старения на химический состав осадков основного углекислого никеля приведены на рис. 2.20. Видно, что в условиях физического старения — в искусственном маточном растворе, содержащем только NaNO_3 и не содержащем HCO_3^- (кривая 1), химический состав осадка постоянен. При старении в дистиллированной воде, когда имеет место гидролиз осадка, происходит существенное изменение его состава: содержание CO_3^{2-} уменьшается, а Ni^{2+} — возрастает. Старение в маточном растворе, содержащем HCO_3^- , приводит к противоположным результатам: из-за химического взаимодействия между ионами HCO_3^- маточного раствора повышается содержание CO_3^{2-} и снижается Ni^{2+} .

Кроме того, при старении возможно вторичное взаимодействие между компонентами осадка с образованием новых продуктов. Например, при исследовании осадков, полученных совместным осаждением сульфатов никеля, цинка и железа аммиаком, Вассерман нашел, что при старении смеси гидроксидов образуются смешанные ферриты Ni и Zn состава $\text{NiZn}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_2$.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА ОТ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОСАЖДЕНИЯ

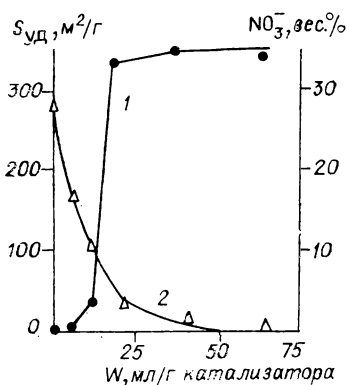
В результате проведения предыдущих стадий образуется суспензия частиц осадка в маточном растворе, содержащем побочные продукты взаимодействия между исходными веществами — обычно соли щелочных металлов или аммония. Кроме того, как показано выше, а также в [1], осадок обычно содержит большее или меньшее количество продуктов неполного гидролиза. Таким образом, система осадок — маточный раствор имеет сложный характер, и соотношение между растворимыми солями, находящимися в маточном растворе, и малорастворимыми основными солями в осадке может колебаться в широких пределах.

Многими авторами показано, что присутствие в осадке как растворимых, так и нерастворимых солей оказывает сильное влияние на свойства гидроксида и продуктов, получаемых на его основе [1]. Так, установлено [57, 58], что в непромытых образцах гидроксида железа, полученного осаждением аммиаком из раствора азотнокислой соли, ионы NO_3^- находятся в виде кристаллов NH_4NO_3 и анионов, входящих в структуру осадка. Исследованный авторами [57] образец гидроксида железа, полученный при pH 8 и 20°C, отделенный от маточного раствора и высушенный при 110°C, содержал 26,5 вес. % NO_3^- , имел $S_{\text{уд}} = 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и общий объем пор $V_s = 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ с преобладающим радиусом пор 1000 Å. Изменение содержания NO_3^- и величины поверхности в зависимости от количества промывной воды представлено на рис. 2.21, из которого видно, что промывка осадка $\sim 5 \text{ мл H}_2\text{O}/\text{г}$ хотя и снижает содержание NO_3^- до $\sim 17\%$, но не оказывает заметного влияния на величину по-

Т а б л и ц а 2.11

Влияние отмывки на структуру и механическую прочность катализатора [70]

Количество воды на отмывку, л/кг	Содержание сульфидной серы, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å	Механическая прочность, кг/таблетку	
					Основной карбонат на кизельгуре	Готовый катализатор
0	0,493	16,5	0,047	57	23,6	8,3
4	0,452	35,0	0,087	50	23,8	6,7
10	0,328	49,0	0,094	38	27,3	8,7
14	0,268	74,7	0,115	31	24,3	6,5
18	0,207	80,2	0,123	31	22,6	11,3
34	0,132	116,5	0,181	31	23,4	11,8

Рис. 2.21. Зависимость величины поверхности (1) и содержания NO_3^- (2) в образце от удельного расхода воды на промывку (W) [57].

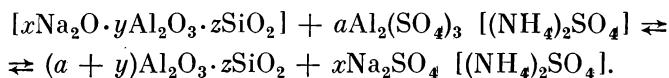
верхности. Увеличение количества промывной воды до 20 мл/г позволяет снизить содержание NO_3^- до 4 вес.%, величина поверхности при этом возрастает до 330 м²/г. Дальнейшее увеличение количества воды на промывку не дает существенного эффекта.

Значительное влияние на свойства катализатора «никель на кизельгуре» оказывает степень его отмывки от сульфата натрия, образующегося при осаждении основного карбоната никеля. Исследование показало, что количество удаляемых ионов Na^+ больше, чем SO_4^{2-} , так как при промывке уходит не только Na_2SO_4 , но и избыточный карбонат натрия. Из данных табл. 2.11 видно, что непромытый катализатор характеризуется малоразвитой поверхностью, малым объемом пор и пониженной прочностью таблеток готового катализатора. По мере улучшения степени отмывки эти параметры возрастают, что объясняется уменьшением спекания в процессе проведения стадий разложения карбоната никеля и восстановления окислов [70]. Значительное влияние содержания солей в осадке на величину поверхности и пористую структуру установлено также и нами для гидроксида алюминия [1]. Таким образом, удаление из осадка легко- и труднорастворимых примесей является весьма важной стадией синтеза катализаторов.

Легкорастворимые соли обычно удаляются промывкой водой или, при проведении процесса в последовательном режиме, промывными водами от предыдущих операций. Во всех случаях продолжительность промывки и, следовательно, расход промывной жидкости сильно зависят от физических и химических свойств осадка. В частности, поскольку гидролиз основных солей при осаждении протекает сравнительно медленно, при промывке нестаревшего, а значит, малогидролизованного осадка одновременно с удалением растворенных веществ происходит более полный гидролиз осадка, вслед-

ствие чего в промывные воды в течение длительного времени поступают новые порции анионов или катионов. Поэтому процесс растягивается на длительное время, требует большого расхода воды. В работах [57, 58] установлено, что для снижения содержания NO_3^- до 0,1—0,2 вес. % в осадках гидроксида железа, состоящих из первичных частиц или только из вторичных кристаллов, необходимо 50 и 5 л/кг катализатора соответственно.

В тех случаях, когда при осаждении в состав осадка включаются трудногидролизуемые основные или кислые соли, не удаляющиеся на последующих стадиях приготовления, а присутствие их в составе катализатора недопустимо, приходится использовать ионообмен. Так, алюмокремневый гель, получаемый на первой стадии приготовления катализаторов крекинга, содержит 8—13 % Na_2O , не удаляемого промывкой водой. Каталитические свойства таких катализаторов весьма неудовлетворительны. Для повышения активности и улучшения избирательности в технологическую схему введена стадия «активации», которая состоит в ионном обмене Na^+ на ионы Al^{3+} или NH_4^+ :



При использовании достаточного количества активирующего раствора реакция протекает только в правую сторону. Этот процесс позволяет снизить содержание Na_2O до $\leq 0,2\%$ [71, 72].

4.1. Способы отделения осадков от промывных вод.

Отделение осадков от жидкой фазы в зависимости от их свойств можно производить различными способами, а именно: 1) отстаиванием, 2) фильтрацией, 3) центрифугированием и др. [27, 73, 74]¹.

Отстаивание. Наиболее прост в аппаратурном отношении метод отстаивания, который, возможно, поэтому очень часто используется, особенно при приготовлении образцов в лабораторных условиях. Способ основан на том, что плотность частиц осадка больше плотности жидкой фазы, благодаря чему при неподвижном стоянии системы под влиянием силы тяжести происходит самопроизвольное оседание частиц осадка на дно сосуда. Скорость седиментации частиц осадка $W_{\text{ос}}$ и, следовательно, производительность отстойников выражаются законом Стокса. Скорость тем больше, чем больше величина частиц (d) и разность плотностей твердой (γ) и жидкой (γ_0) фаз, и обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы (μ): $W_{\text{ос}} = \frac{d^2(\gamma - \gamma_0)}{18\mu}$. Наибольшее влияние на скорость осаждения оказывает размер частиц, входящий в уравнение скорости в квадрате.

¹ Более подробное описание технологии и аппаратуры для проведения этих операций см. в специальных монографиях [27, 74].

О средней величине частиц можно судить по стационарному объему осадка, который с увеличением дисперсности возрастает.

Естественно, что свойства системы осадок — жидкая фаза (маточный раствор или промывная вода) зависят от природы вещества и условий осаждения, определяющих все параметры уравнения Стокса. Так, вязкость и плотность маточного раствора зависят от концентрации исходных реагентов, возрастая с ее увеличением. Размер частиц осадка зависит от различных причин: природы вещества, способа осаждения, содержания продуктов неполного гидролиза в осадке, концентрации растворов исходных веществ, температуры и др.

Отстаивание суспензии производится в аппаратах (отстойниках) периодического или непрерывного действия. В первом случае после осветления жидкой фазы ее удаляют декантацией, благодаря чему, а также сравнительно низкой концентрации частиц осадка в отстаившемся слое ($\sim 40\text{—}60\%$) в аппарате остается много раствора, и отмывка осадка недостаточна. Во избежание этого используют многократную промывку с промежуточной репульпацией (взмучиванием) осадка в свежей промывной жидкости. Для экономии воды целесообразно использовать метод последовательной промывки, при котором свежий осадок промывают сравнительно концентрированной промывкой, а на почти промытый осадок подают свежую воду. По [27], после трех-четырёхкратных репульпаций можно удалить 97—98% маточного раствора, содержащегося в первоначальном осадке.

Фильтрация. Промывка осадков отстаиванием малопроизводительна, требует больших объемов отстойников и потому используется главным образом при получении катализаторов в лабораторных условиях и на опытных установках. Кроме того, ввиду малой скорости оседания и, следовательно, большой длительности процесса промывки состав осадков изменяется из-за одновременного протекания гидролиза. Это может очень сильно исказить истинную картину процесса и при переходе к большим масштабам явиться причиной невоспроизводимости результатов.

Более широкое применение получил второй метод отделения осадка от жидкой фазы — фильтрование, основным отличием которого от предыдущего является использование пористых перегородок, задерживающих твердую фазу и пропускающих жидкую. Скорость фильтрации прямо пропорциональна величине поверхности фильтра (S), разности давлений (ΔP), обратно пропорциональна вязкости жидкости (μ) и суммарному сопротивлению осадка (R_{oc}) и пористой перегородки ($R_{фп}$). Основное дифференциальное уравнение процесса фильтрования выражается следующим образом [34]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{S\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{фп})}.$$

Сопротивление фильтрующей перегородки определяется пористой структурой используемого материала. Размер пор должен быть не слишком мал, так как это обусловит высокое гидравлическое сопро-

тивление (в этом отношении чем больше диаметр пор, тем лучше). Однако он не должен превышать некоторой максимальной величины, обеспечивающей достаточную полноту отделения осадка от жидкости. Если размер пор существенно больше размера твердых частиц суспензии, то последние могут проникать внутрь пор, закупоривая их и значительно повышая сопротивление фильтрующей перегородки.

Сопротивление осадка (R_{oc}) определяется его свойствами. В зависимости от поведения на стадиях фильтрования и промывки различают несжимаемые и сжимаемые осадки. В первом случае пористость, т. е. доля объема пор в общем объеме осадка, при увеличении разности давлений не уменьшается, благодаря чему гидравлическое сопротивление осадка не изменяется. Пористость сжимаемых осадков при увеличении разности давлений уменьшается, а гидравлическое сопротивление их соответственно возрастает.

Простейший аппарат для фильтрования (фильтр) представляет собой сосуд, разделенный фильтрующей перегородкой. Суспензию помещают в одну часть сосуда. В разделенных частях создается разность давлений, под действием которой жидкая фаза проходит через поры фильтровальной перегородки, а частицы осадка остаются на ее поверхности.

Наиболее простой и широко используемой в лабораторных условиях и маломасштабных производствах аппаратурой для фильтрования является нутч, который может работать как под вакуумом, так и под небольшим давлением (друк-фильтр). Существенными недостатками нутчей являются малая производительность единицы фильтрующей поверхности и необходимость использования ручного труда.

Более производительны фильтр-прессы, работающие под давлением, создаваемым насосами, и барабанные фильтры. Достоинство этих аппаратов заключается в большой поверхности фильтрования на единицу площади помещений, поэтому они могут быть использованы в производствах большой мощности.

Существует много конструкций фильтров, отличающихся расположением фильтрующих элементов, способом удаления осадка и др. Общим недостатком фильтров является неравномерное отложение осадка на фильтрующей поверхности, образование трещин в слое, что затрудняет промывку осадка вследствие неравномерного прохождения промывной воды. Для преодоления этой трудности обычно применяют промежуточную промывку, для чего осадок усредняют взмучиванием в воде и снова откачивают на фильтр-пресс, после чего окончательно промывают. Таким образом удастся довести содержание растворимых солей до незначительной величины. Следует отметить, что фильтруемость осадка после репульпации резко ухудшается. Более подробное рассмотрение фильтрующей аппаратуры не входит в задачу настоящей книги, поэтому отсылаем интересующихся к специальным трудам [27, 74—76].

В лабораторных условиях фильтруемость осадков определяют методом «налива» или «погружной воронки». Так, в работах [29—31] скорость фильтрации определяли в установке, показанной на

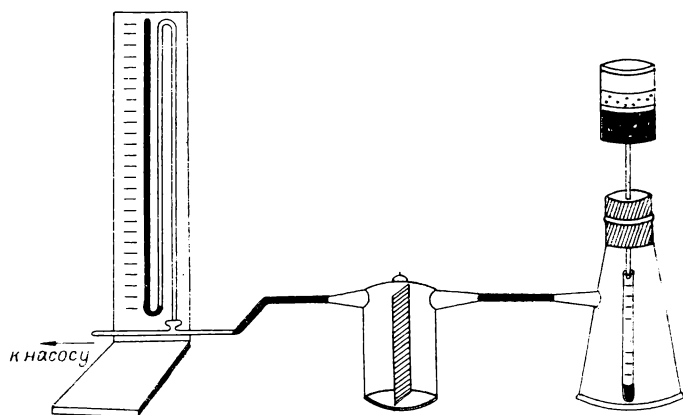


Рис. 2.22. Схема простейшей установки для определения скорости фильтрования [30].

рис. 2.22, и характеризовали коэффициентом K_{Φ} , который рассчитывали по формуле Дарси: $K_{\Phi} = Ql/SHt$, где Q — количество фильтрата, см^3 ; S — поверхность фильтра, см^2 ; H — давление, см вод. ст. ; l — толщина слоя осадка, см ; t — время, с ; K_{Φ} — коэффициент фильтрации, см/с [27].

В работе [76] предложена более сложная установка для определения коэффициента фильтрации методом «погружной воронки» (рис. 2.23). Методика работы на этой установке состоит в следующем: корпус фильтра (1) заполняют фильтруемой суспензией и в

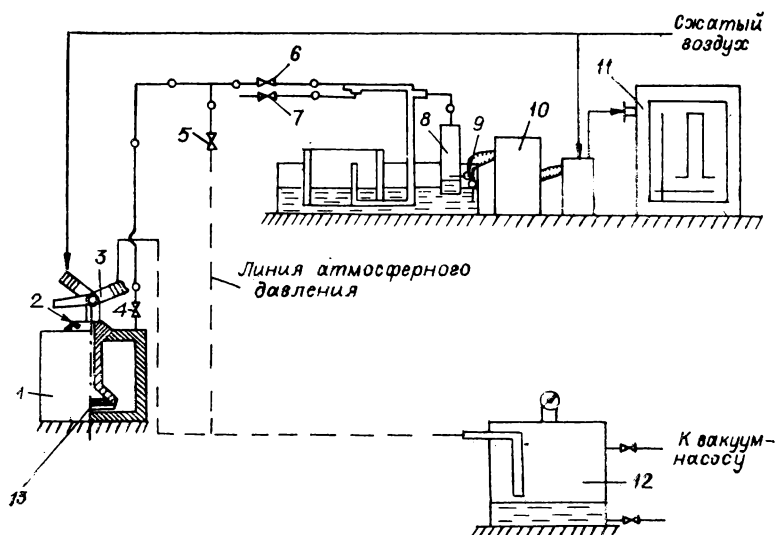


Рис. 2.23. Схема лабораторной установки для определения скорости фильтрования [76].

1 — фильтр; 2 — воронка; 3—7 — краны; 8 — трубка; 9 — контакт; 10, 11 — блок приборов; 12 — промежуточный сосуд; 13 — пористая перегородка.

него помещают воронку с пористой перегородкой (13), обращенной вниз (2). Воронка соединена с насосом через сосуд (12). В схему включены самописец и электрические блоки, позволяющие автоматически фиксировать начало и конец фильтрования. Зная продолжительность процесса и объем отфильтрованной жидкости, рассчитывают среднюю скорость фильтрации.

Центрифугирование. Здесь движущей силой разделения твердой и жидкой фаз вместо силы тяжести и разности давлений является центробежная сила, достигающая больших значений, под действием которой осадок остается в роторе центрифуги, а жидкость удаляется. «Закономерности центрифугирования имеют сходство с закономерностями отстаивания и фильтрования» [27], и, следовательно, описанные ниже зависимости фильтруемости осадков от условий получения справедливы и для центрифугирования. Незначительное использование этого метода для фильтрования осадков, вероятно, обусловлено их неблагоприятными свойствами — высокой дисперсностью и легкой сжимаемостью, из-за которых они вначале очень долго проходят через фильтрующую ткань, а затем слишком сильно сжимаются. Кроме того, широкому распространению метода центрифугирования препятствуют большая стоимость оборудования и сравнительная сложность эксплуатации центрифуг.

4.2. Влияние природы и условий получения осадка на скорость его оседания и фильтруемость

Скорость оседания и фильтруемость осадка в значительной мере определяют технологическую целесообразность проведения процесса в целом. Образование плохо- или нефилтрующихся осадков может привести к невозможности использования данной технологии получения катализаторов. На фильтруемость осадков в принципе могут оказывать влияние следующие факторы: pH, температура и концентрация растворов, скорость сливания растворов при осаждении, продолжительность старения, а также природа реагентов.

В работах [30—32] было исследовано влияние скорости осаждения гидроксида магния на скорость отстаивания, которую характеризовали отношением толщины слоя осадка к толщине слоя осветленного раствора (Т/Ж). Результаты (табл. 2.12) показывают, что осадок, полученный очень быстрым сливанием исходных растворов, не оседает даже в течение суток. С уменьшением скорости сливания растворов скорость отстаивания возрастает. Отрицательно сказываются на скорости отстаивания неравномерность приливания осадителя, а также обратный порядок приливания растворов: MgSO_4 к NaOH .

В более поздних работах [18, 20, 21] Вассерманом также установлено значительное влияние способа осаждения. Осадки, полученные в режиме непрерывного осаждения, характеризовались меньшим объемом и требовали меньшего расхода воды на промывку (табл. 2.13).

Влияние условий осаждения на отношение Т/Ж в осадках гидроксида магния (по [30])

Номер опыта	Время приливания, мин	Отношение Т/Ж при продолжительности отстаивания, мин								
		10	20	30	60	120	150	180	210	1440
1	10	Не отстаивается								
2	15							2,2		
3	30	8,25	—	4,29	2,36	1,64	1,18	—	0,68	—
4	60	5,2	—	1,06	0,68	0,54	—	—	—	—
5	120	2,7	—	0,68	0,48	0,48	—	—	—	—
6	120	2,08	—	0,75	0,61	0,48	—	—	—	—
7	120	Не отстаивается								
8	240	1,47	—	0,47	—	0,54	—	0,48	—	—
9	420	0,86	0,54	0,42	0,54	0,42	0,32	—	—	—

Примечание. В опытах 1—6 и 8, 9 осадок получали приливанием раствора NaOH к раствору $MgSO_4$ (в опыте 6 приливание было неравномерным); в опыте 7 — наоборот: приливанием раствора $MgSO_4$ к раствору NaOH.

На скорость отстаивания оказывают влияние также концентрация суспензии осадка и продолжительность его старения. Как видно из табл. 2.14 и 2.15, увеличение продолжительности старения и уменьшение концентрации суспензии гидроксида железа повышают скорость ее отстаивания.

Результаты исследования влияния природы осадка, скорости приливания осадителя и температуры осаждения (табл. 2.16) показывают, что скорости фильтрации осадков гидроксидов железа и алюминия близки и мало зависят от концентрации исходных растворов и температуры. В противоположность этому скорость осаждения гидроксида магния сильно влияет на его фильтруемость: при продолжительности приливания 0,25—1,5 ч фильтруемость растет, а при $\tau > 2$ ч становится постоянной. В случае осадков сернокислого кальция также наблюдается увеличение скорости фильтрации с ростом продолжительности приливания осадителя. Авторы [30—32] объясняют наблюдаемую зависимость фильтруемости осадков от скорости приливания осадителя тем, что при большой скорости приливания осадителя концентрация его в массе

Таблица 2.13

Влияние способа осаждения на конечный объем осадка и число промывок (по [20, 21])

Показатель	Способ осаждения	
	периодический	непрерывный
Конечный объем отстоя осадка силиката свинца, $см^3$ на 1 г сухого осадка	3,0	1,6
Число промывок равных количеств силиката свинца	14	4,6
Конечный объем отстоя осадка карбоната никеля, $см^3$ на 1 г сухого осадка	90—120	32

Таблица 2.14

Зависимость скорости отстаивания суспензии гидроксида железа от концентрации [77]

Концентрация гидроксида, %	Процент осветления за время, мин					
	1	3	5	10	15	20
10,0	1	2	2	3	4	5
5,0	1	2	3	5	7	10
1,25	2	4	7	13	18	25
0,8	2	4	7	13	20	27
0,4	13	65	86	91	95	97

Таблица 2.15

Влияние продолжительности старения на скорость отстаивания гидроксида железа [77]

Продолжительность старения, ч	Процент осветления за время, мин					
	1	3	5	10	15	20
20 мин	2	4	7	13	20	27
17	—	7	13	31	45	54
42	—	10	20	75	47	56
66	3	10	20	37	52	61
110	3	13	22	45	57	64
182	3	13	23	45	57	65

Примечание. Концентрация гидроксида 0,8%.

суспензии не успевает выравниваться, возникают местные высокие пересыщения, обуславливающие образование мелких частиц, которые размещаются между более крупными, снижая этим водопроницаемость слоя осадка [32]. При уменьшении скорости приливания концентрация осадителя успевает выравниваться, и образования ультратонких частиц не происходит.

Существенное влияние на фильтруемость осадков оказывает продолжительность старения. Так, в случае силиката свинца увеличение продолжительности старения от 0 до ~ 40 ч вызывает снижение удельного объема и влажности осадка и значительное увеличение коэффициента фильтруемости (рис. 2.24) [18]. В противоположность этому, по нашим данным, фильтруемость гидроксида алюми-

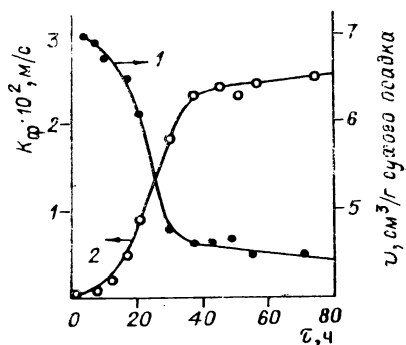


Рис. 2.24. Изменение физических свойств осадка силиката свинца в процессе хеомстарения [18]:

1 — удельный объем отстоя осадка; 2 — коэффициент фильтрации.

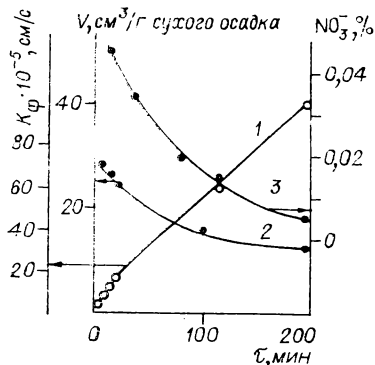


Рис. 2.25. Влияние среднего времени пребывания частиц силиката свинца в реакторе на коэффициент фильтрации (1), конечный объем осадка после отстаивания (2), содержание NO_3^- (3) (по [78]).

Т а б л и ц а 2.16

Зависимость коэффициента фильтрации ($K_f \cdot 10^{-7}$, см/с) от продолжительности сливания и температуры (по [32])

Способ получения осадка	Продолжительность приливания осадителя τ , ч												
	при комнатной температуре							при 80—90°C					
	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	7,0	0,25	0,5	1,5	2,0	4,0	7,0
Mg(OH) ₂ ; 10%-ные растворы MgSO ₄ и NaOH	2,8	2,9	24,9	34,9	82—105	86—130	342						
Fe(OH) ₃ ; 5%-ные растворы FeCl ₃ и NaOH	11,8	15,0		14	11,6—13,2			12—19		13	13,4		
Fe(OH) ₃ ; 10%-ные растворы FeCl ₃ и NaOH	17,2	22,3		22,7	12,0—18,9	46,5—55							
Al(OH) ₃ ; 10%-ные растворы AlCl ₃ и NaOH	6,0—16,6	18,0		9,2—19,6	6,6—19,6	17					14,1—17,7	35—48	85—97
Al(OH) ₃ ; 5%-ные растворы AlCl ₃ и NaOH	6,0			6,0	7,2			7,8 **	11 **		18,4 **	15,6 **	
CaSO ₄ ·2H ₂ O; 10%-ные растворы CaCl ₂ и H ₂ SO ₄	380—830	620—650				1300—1500*							

* Продолжительность сливания 3 ч.

** Обратное приливание; щелочь к соли.

Влияние способа осаждения на фильтруемость осадка гидроксида алюминия (по [32])

Фильтруемость	Приливание NaOH к раствору $AlCl_3$				Одновременное сливание реагентов
	концентрация реагентов 5%	концентрация реагентов 10%	концентрация 15% и повышенная температура	внесение коагуляторов и повышенная температура	
$K_f \cdot 10^6$, см/с	0,6	1,7	1,1	10,5—13,3	8—9
Относительное увеличение	1,0	2,4	1,9	18—22	13—15

ния, полученного из азотнокислой соли осаждением аммиаком, при старении ухудшается. Это обусловлено распадом крупных агрегатов первичных частиц с образованием на фильтре очень плотного слоя, затрудняющего прохождение жидкости. Вероятно, такое различие связано с различной скоростью кристаллизации осадков: в течение исследованного времени старения осадок силиката свинца успевает образовать достаточно крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы; осадок аморфного гидроксида алюминия перекристаллизовывается медленно и потому не успевает в течение эксперимента улучшить свою фильтруемость.

Большое влияние на коэффициент фильтрации оказывает способ осаждения. Как видно из табл. 2.17, изменением условий осаждения можно в 15—20 раз повысить фильтруемость осадка гидроксида алюминия. Наиболее сильное влияние оказывает переход от метода осаждения при переменном pH путем приливания осадителя к раствору $AlCl_3$ к методу осаждения при постоянном pH — одновременным сливанием растворов — и осаждению в присутствии коагуляторов. В качестве последних могут служить H_2SO_4 и сульфаты Mg, Na и K. Так, при осаждении гипса в течение 3 ч интенсивность действия исследованных веществ располагается в следующей последовательности [32].

Коагулятор	H_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4
$K_f \cdot 10^7$, см/с	1300—1500	1200	2500	3100

Вассерманом с сотр. исследовано

Таблица 2.18

Влияние способа осаждения на коэффициент фильтрации $K_f \cdot 10^6$, см/с

Состав осадка	Способ осаждения		Литературные ссылки
	периодический	непрерывный	
Силикат свинца	10	820	[28]
Карбонат никеля	10—30	100	[29]

влияние непрерывного и периодического способов осаждения на фильтруемость осадков более сложного состава (табл. 2.18). Видно, что фильтруемость осадков, получаемых в непрерывном режиме, на 1—2 порядка выше, чем осажденных в периодическом режиме. На фильтруемость осадков влияют также условия осаждения. В каче-

Т а б л и ц а 2.19

Влияние условий осаждения на свойства осадка основного карбоната никеля (по [21])

Условия осаждения	Коэффициент фильтрации $K_f \cdot 10^8$, см/с	Влаж- ность осадка, %	Конечный объем отстоя, см ³ /г сухого осадка
Температура среды, °С			
20	10	72	22
60	45	62	15
70	60	57	9
90	70	50	5
Время пребывания частиц в реакторе, мин			
10	3	80	160
20	20	65	80
40	42	51	35
80	110	49	35
120	150	43	25
рН реакционной среды			
6,0	76	51	50
6,1	65	61	70
6,2	65	83	40
6,3	86	32	40
6,4	119	42	35
6,6	121	50	34
7,1	100	60	52
8,0	98	75	90

стве примера в табл. 2.19 приведены коэффициенты фильтрации осадков карбоната никеля, полученных в непрерывном режиме, при различных рН, температурах и временах пребывания частиц в реакторе. Видно, что повышение температуры осаждения и продолжительности пребывания суспензии в реакторе обуславливает монотонное увеличение коэффициента фильтрации, уменьшение влажности и конечного объема осадка. Зависимость этих свойств от рН сложнее: при повышении рН от 6 до 6,6 фильтруемость осадка возрастает почти в 2 раза, а конечный объем осадка соответственно снижается. При дальнейшем повышении рН фильтруемость ухудшается, а конечный объем осадка возрастает. Наблюдаемые изменения свойств, вероятно, связаны с изменением содержания сульфатов в осадке, т. е. со степенью гидролиза исходных веществ: с увеличением степени гидролиза фильтруемость улучшается.

Аналогичные результаты получены и в работе [78], в которой исследовалось влияние рН реакционной среды и продолжительности пребывания частиц в реакторе на коэффициент фильтрации, содержание продуктов неполного гидролиза (NO_3^-) и объем конечного отстоя осадка силиката свинца. Как видно из рис. 2.25, и в этом случае с увеличением рН и продолжительности пребывания осадка в реакто-

ре фильтруемость его существенно возрастает (кривая 1), при увеличении средней продолжительности пребывания суспензии в реакторе содержание NO_3^- и объем осадка монотонно снижаются (кривые 2 и 3).

Микроскопическое исследование, проведенное Николаевым [30], показало, что при увеличении продолжительности сливания реагентов от 20 до 30 мин распределение частиц осадка по размерам становится более равномерным, коэффициент фильтрации возрастает более чем на порядок — от 2,9 до 34,9. Это объясняется тем, что при фильтрации полидисперсного осадка мелкие частицы распределяются в промежутках между более крупными, вследствие чего плотность осадка возрастает, а фильтруемость его соответственно снижается.

На фильтруемость также оказывают влияние коллоиднохимические свойства осадка. Исследование влияния условий осаждения основного хромата хрома (ОХХ) на его фильтруемость показало значительную роль электрокинетического потенциала. Наибольшая скорость фильтрации достигается осаждением при pH 7, т. е. в его изоэлектрической точке. При снижении pH фильтруемость ухудшается вследствие увеличения положительного значения ζ -потенциала. При введении в маточный раствор коагулятора Na_2SO_4 скорость фильтрации возрастает. Повышение $\text{pH} > 7$ и введение Na_2SO_4 не изменяют скорость фильтрации [79].

Процесс фильтрации можно существенно ускорить введением добавок поверхностно-активных веществ. Так, в работе Витюгина и сотр. [80] исследовали фильтруемость тонкодисперсных магнетитовых материалов в присутствии препарата К-4. Фильтрацию проводили под вакуумом (500 мм рт. ст.). Различали «основное время фильтрации» (продолжительность фильтрации от начала опыта до удаления основной массы воды) и общее время фильтрации. Результаты опытов (табл. 2.20) показывают, что введение ПАВ в количестве от 0 до 1000 г на тонну концентрата монотонно снижает основное время фильтрации от 49 до 26 с, а общее время фильтрации — от 4 до 1 мин. Влажность осадка при этом возрастает от 8,6 до 12,3 %.

Кроме того, в присутствии небольших добавок К-4 резко уменьшается

Т а б л и ц а 2.20
Влияние добавки ПАВ К-4 на скорость фильтрации суспензии магнетита [80]

Расход К-4, г/т	Продолжительность фильтрации, с	
	основная	общая
0,0	49	240
200	43	240
500	32	180
750	31	120
1000	26	60

время осветления разбавленных суспензий тонкодисперсных фракций материала. Благодаря этому существенно снижаются потери тонкодисперсной фракции, которые в опытах без добавки К-4 составляют 1,8 %, а в опытах с добавкой К-4 в количестве 400 г/т — только 0,27 %.

На отстаивание и фильтруемость осадков влияет также термическая, в частности низкотемпературная, обработка осадков. Исследование влияния режима замораживания и оттаи-

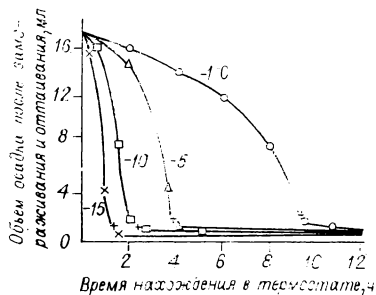


Рис. 2.26. Изменение объема коагулята в зависимости от времени замораживания его при различных температурах [81].

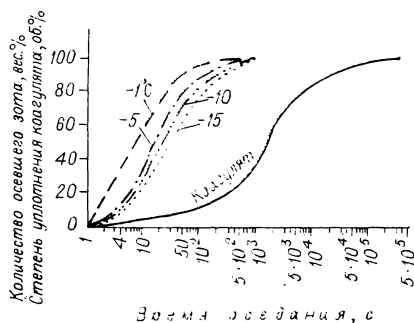


Рис. 2.27. Скорость оседания коагулята и осадков, полученных при различных температурах замораживания [81].

вания осадков гидроксида железа показало, что при такой обработке происходит сильное уменьшение объема осадка². Интенсивность влияния зависит от температуры и продолжительности выдерживания осадка при низких температурах: при понижении температуры замораживания и увеличении продолжительности пребывания при низкой температуре объем осадка снижается, достигая некоторого предельного объема, который в 15—25 раз меньше исходного (рис. 2.26). Режим оттаивания не оказывает влияния на объем осадка [81].

Существенные изменения претерпевает и скорость оттаивания. Характеристика зависимости скорости оседания от условий замораживания приведена на рис. 2.27, из которого видно, что скорость оседания исходного коагулята очень мала; в результате замораживания и оттаивания она возрастает в 1000 раз.

Условия замораживания оказывают большое влияние и на скорость фильтрации: она возрастает в 200—5000 раз. Это обусловлено тем, что при замораживании происходит дальнейшая агрегация частиц первоначального осадка, в результате чего после размораживания коагулят сильно меняет свою дисперсность: размеры частиц свежеприготовленного осадка находятся в пределах 1—10 мкм; размер частиц осадков, подвергавшихся замораживанию, составляет от 10 до 80 мкм. С течением времени скорость фильтрации снижается, что обусловлено частичной дезагрегацией поверхностного слоя частиц; образовавшиеся в результате этого мелкие частицы во время прохождения через слой осадка закупоривают фильтрационные каналы, что и вызывает снижение скорости фильтрации [81].

Таким образом, сопоставление коэффициентов фильтруемости со скоростями оседания осадков показало, что в большинстве случаев наблюдается симбатность влияния различных условий осажде-

² Поскольку осадок после замораживания и оттаивания резко меняет свои свойства, авторы [81] именуют его «зотом».

ния и старения на эти параметры. Это обусловлено тем, что обе характеристики в основном определяются размером агрегатов частиц, суспендированных в жидкости. Однако в ряде случаев симбатность между фильтруемостью и скоростью оседания отсутствует. Причиной тому различная прочность связи между индивидуальными кристалликами в агрегате. Как показано в ряде работ, свежееосажденные гидроксиды состоят из первичных частиц размером $\sim 40 \text{ \AA}$, объединенных в агрегаты, которые, в свою очередь, образуют крупные частицы микронных размеров. Прочность связи между частицами внутри агрегатов весьма различна. Она зависит от природы вещества, определяющей скорость его кристаллизации, условий осаждения, пересыщения системы, прочности связи между первичными кристалликами и др. [1].

В принципе отделение осадка от жидкой фазы, т. е. фильтрация и отстаивание, должно происходить тем быстрее, чем крупнее частицы, образовавшиеся при осаждении. В большинстве случаев это правило соблюдается, однако имеются и отклонения: иногда, несмотря на преобладание крупных частиц и соответственно большую скорость осаждения, фильтруемость грубодисперсного осадка хуже, нежели более дисперсного. Это объясняется малой прочностью связи между частицами; вследствие чего при фильтрации происходит разрушение агрегатов с образованием полидисперсного осадка; мелкие обломки размещаются между уцелевшими крупными, уплотняя слой и препятствуя протеканию жидкости сквозь осадок.

Противоположная зависимость наблюдается для гипса: скорость фильтрации значительно выше скорости оседания. По мнению Николаева [31], игольчатые кристаллики гипса образуют неплотную упаковку, легко пропускающую жидкость; отстаивание, напротив, затрудняется вследствие того, что игольчатые кристаллики гипса имеют большее сечение захвата.

Для улучшения фильтруемости и оседания осадков необходимо получать их в условиях, благоприятствующих образованию сравнительно прочных крупных агрегатов, не слишком различающихся по размерам. Как видно из изложенного экспериментального материала, это достигается одновременным сливанием реагентов при постоянном рН и в непрерывном режиме или при достаточно медленном сливании реагентов.

5. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ И ГЕЛЕЙ

Обязательной стадией процесса приготовления систем на основе осадков и гелей, получаемых различными методами, является сушка. На этой стадии происходит формирование текстуры и других физических свойств катализаторов, поэтому она играет большую роль в процессе приготовления. На механизме стадии сушки мы подробнее остановимся несколько позже, а сейчас коротко рассмотрим результаты некоторых исследований, касающихся влияния условий сушки на свойства продуктов.

Влияние условий сушки на текстуру высушенных осадков и гелей зависит от ряда факторов: 1) способа сушки; 2) количества, природы примесей в высушиваемом материале; 3) содержания воды в гидрогеле перед сушкой; 4) температуры и скорости удаления воды из образца; 5) свойств интермицеллярной жидкости; 6) природы осадка или геля.

В лабораторной практике и в промышленности используются различные способы сушки, чаще всего так называемая «конвективная» путем подвода тепла током теплоносителя; то же без протока теплоносителя (в сушильной камере); в вакууме. Реже применяются «радиационная», т. е. с помощью лучистой энергии, например непосредственным обогревом газовыми горелками, и «криотермическая», когда сушка производится при температурах ниже нуля [73, 81, 84].

5.1. Влияние способа сушки на свойства катализаторов

В работе [82] исследовано влияние способа сушки на величину поверхности и пористую структуру ксерогеля гидроксида циркония. Применялись следующие способы: а) сублимационная сушка; для этого гель гидроксида циркония, замороженный при -10°C , сушили в вакууме при температуре $+35^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (образец 1); б) замороженный гидроксид нагревали до 20°C , освобождали от избыточной воды и высушивали при 20°C (образец 2); в) влажные гранулы подвергали гидротермальной обработке при повышенных температурах и давлении и высушивали на воздухе (образец 3); г) после размораживания воду в гидрогеле замещали спиртом, затем эфиром, нагревали в автоклаве до 205°C и дресселировали пары (образец 4).

Судя по результатам исследования (табл. 2.21), условия сушки оказывают существенное влияние на текстуру ксерогеля: наибольшей плотностью упаковки частиц характеризуется образец 2, высушенный на воздухе; величина поверхности его высока. Образцы 1 и 3, полученные замораживанием и автоклавированием, имеют близкие значения плотности упаковки, однако величина поверхности и объем пор у образца 1, высушенного в криогенных условиях, существенно ниже, чем у образца 3, сформированного в гидротермаль-

Т а б л и ц а 2.21

Влияние условий сушки на свойства ксерогеля (по [82])

Номер образца	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2$ при 115°C	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор суммарный, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер первичных частиц, \AA	Плотность упаковки	Координационное число
1	0,89	195	0,112	68	0,66	8
2	2,04	276	0,135	77	0,72	10
3	1,48	333	0,221	59	0,60	7
4	0,27	265	0,495	43	0,28	3,5

Т а б л и ц а 2.22

Влияние условий сушки на свойства катализаторов (по [83])

Показатель	Сушка в неподвижном слое при температуре, °C					Аэрофонтанная сушка при температуре, °C					Сушка перегретым паром при температуре, °C				
	120	200	300	400	500	180/75*	170/85*	185/83*	310/120**	165/84**	200	250	300	350	400
Конечная влажность, мас. %	15,6	12,0	10,2	6,0	5,0	23,7			5,1	14,9	7,5	6,5	7,0	6,5	3,5
Удельная поверхность, м ² /г															
после сушки	180	165	152	131	31	67	75,3	62,7	77,0	60,0	166,5	156	120	100	82,9
после контактиро- вания						2,4	5,06	4,47	2,7		5,4	5,3	5,6	5,4	6,5
Механическая прочность, МН/м ²	2,0	2,0	1,5	1,4	1,2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5

* Теплоноситель — воздух.

** Теплоноситель — воздух + водяной пар.

П р и м е ч а н и е. Температура аэрофонтанной сушки: в числителе — температура входа, в знаменателе — выхода теплоносителя из сушилки.

ном режиме. Наиболее развитой пористостью и соответственно малой плотностью упаковки частиц характеризуется образец 4, обработанный в гидротермальных условиях с использованием спирта в качестве интермицеллярной жидкости.

В работе [83] исследовано влияние условий сушки на свойства хромальцийникельфосфатного катализатора для дегидрирования олефинов. Использовались различные методы и режимы сушки: а) сушка в неподвижном слое; б) аэрофонтанная сушка; в) сушка перегретым паром. На основании полученных результатов (табл. 2.22) авторы [83] пришли к заключению, что оптимальным является метод сушки перегретым водяным паром, который позволяет получать высокопрочные гранулы катализатора, обладающего высокой активностью. По мнению авторов, это обусловлено «мягким» режимом сушки, благодаря которому снижается концентрация внутренних напряжений в грануле.

Основным недостатком конвективного метода, особенно в случае сушки сферических гранул, является подвод тепла к внешней поверхности, вследствие чего по сечению гранулы возникает некоторый градиент температуры и влажности. Это вызывает образование внутренних напряжений, приводящих к снижению прочности и даже растрескиванию гранул. Для уменьшения доли непрочных и разрушенных гранул процесс сушки приходится проводить очень медленно, постепенно повышая температуру и снижая влажность окружающей среды.

Для интенсификации процесса сушки авторами [84] был предложен радиационный метод, при котором происходит одновременный нагрев всей гранулы, вследствие чего количество внутренних напряжений в грануле и число расколотых шариков снижаются.

5.2. Влияние содержания Na^+ и воды в гидрогеле на изменение величины поверхности ксерогеля SiO_2 в процессе сушки

Известно, что присутствие продуктов неполного гидролиза исходных веществ обуславливает снижение величины поверхности ксерогеля. Согласно [1] зависимость величины поверхности ксерогеля, получаемого из коагеля, определяется эмпирическим уравнением вида $\ln S = \alpha - \beta[\text{Na}]$, где $[\text{Na}]$ — содержание ионов Na^+ в геле, $\alpha = \ln S_0$ при $\text{Na}^+ \rightarrow 0$ и β — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Такая зависимость справедлива и для ксерогелей, полученных из золь SiO_2 двумя способами. По первому способу золь при заданных температуре и pH выдерживали до застудневания, сохраняя постоянную концентрацию SiO_2 добавлением дистиллированной воды, часть гелей промывали. По второму способу коагуляцию проводили на водяной бане при 100°C и атмосферном давлении [85]. Измерения производились для двух силикагелей, различающихся размером частиц: 100 и 40 Å.

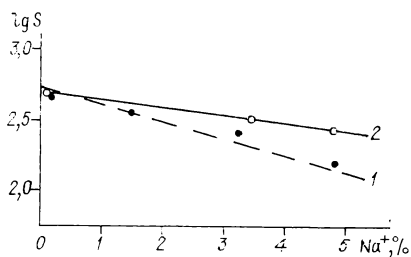


Рис. 2.28. Влияние содержания Na^+ в золях на величину поверхности ксерогелей, полученных коагуляцией при 100°C и атмосферном давлении (1) и в вакууме при 20°C (2) [85].

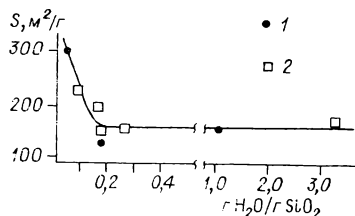


Рис. 2.29. Зависимость величины поверхности от содержания влаги перед сушкой при 110°C для ксерогелей, полученных по способу Б в вакууме при 20°C (1) и 80°C (2) [85].

Исследование показало, что независимо от условий коагуляции и способа изменения содержания Na^+ перед сушкой гидрогеля зависимость между величиной поверхности ксерогеля и содержанием Na^+ подчиняется такому же уравнению. Для ксерогелей, высушенных на воздухе и досушенных в сушильном шкафу, $\beta = 0,4$, а величина S_0 определяется размером частиц SiO_2 в золе [85]. Сушка гидрогеля в вакууме при 20°C до остаточного влагосодержания 4—6% обуславливает образование ксерогеля со значительно большей величиной поверхности по сравнению с образцами, высушенными на воздухе, особенно при повышенных содержаниях Na^+ . При этом полулогарифмическая зависимость между величиной $\ln S$ и концентрацией Na^+ в сбраце сохраняется, однако коэффициент β гораздо меньше, всего 0,16. Это указывает на значительное влияние на величину поверхности остаточной влажности перед сушкой при 110°C (рис. 2.28).

Детальное исследование, проведенное в [85], показало, что гели, содержащие 4,66% Na^+ и предварительно частично обезвоженные в вакууме при 20°C, а затем досушенные при 110°C, обладают различной поверхностью (рис. 2.29). Как видно из рисунка, ксерогель, полученный из гидрогеля, содержащего $\sim 0,05$ г H_2O /г SiO_2 , имеет поверхность ~ 300 м²/г. По мере увеличения остаточного влагосодержания величина поверхности снижается и при влагосодержании $\sim 0,2$ г H_2O /г SiO_2 достигает ~ 65 м²/г, при дальнейшем увеличении влаги в гидрогеле больше не изменяется.

5.3. Влияние температуры сушки, поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и свойств высушиваемого материала на текстуру ксерогеля SiO_2

Температурный режим сушки гидрогелей значительно влияет на физические свойства ксерогелей SiO_2 . Например, повышение температуры сушки гидрогеля обуславливает изменение пористой

Пористость и удельный вес силикагеля после сушки (по [86])

Температура сушки, °С	Плотность, г/см ³		Объем пор, см ³ /г		
	истинная	кажущаяся	общий	микропор	переходных пор
20	2,19	1,22	0,37	0,185	0,20
110	2,31	0,92	0,66	0,117	0,51

структуры силикагеля [86] (табл. 2.23): существенно увеличиваются общий объем пор и объем переходных пор, объем тонких пор при этом заметно снижается. Сходные результаты получены и в более поздней работе Оккерсе [87], в которой исследовалась зависимость конечной текстуры силикагелей от температуры предварительной подсушки гидрогелей до постоянного веса перед окончательной сушкой при 120°C.

В обоих случаях повышение температуры сушки способствует увеличению объема и среднего радиуса пор, величина поверхности изменяется мало либо не изменяется совсем (табл. 2.24). Поскольку пористая структура ксерогелей, формирующаяся в процессе сушки, определяется соотношением сил, действующих в противоположных направлениях — сжатием структуры капиллярными силами и противодействием этому сжатию, зависящим от размера и формы частиц, их агрегатов и прочности связи между частицами и агрегатами, наблюдаемые изменения могут быть обусловлены по крайней мере двумя причинами: а) уменьшением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости в результате повышения температуры и б) упрочнением связей между частицами. Для проверки правильности этих предположений были поставлены специальные эксперименты, в которых варьировали свойства интермицеллярной жидкости.

Рядом авторов [1, 36, 88] показано, что в большинстве случаев уменьшение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости вызывает увеличение объема и преобладающего радиуса пор, а также снижение растрескивания гранул, т. е. повышение их прочности. При сушке сферических гранул алюмокремневого катализатора растрескивается около 50% шариков

Т а б л и ц а 2.24

Влияние температуры предварительной подсушки геля на пористую структуру силикагеля (по [87])

рН среды при образовании геля	Температура предварительной подсушки, °С	Величина поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å
3,2	20	550	0,25	9,0
	40	630	0,28	8,9
	80	670	0,35	10,5
	120	675	0,38	11,3
7,2	20	330	0,59	35,8
	40	395	0,71	35,9
	80	345	0,78	45,1
	120	330	0,71	51,5

[88]. Введение ПАВ позволяет значительно (в 1,5—2 раза) снизить растрескивание гранул и в 1,5 раза увеличить сопротивление раздавливанию.

Как сказано выше, на структуру ксерогеля оказывают влияние свойства материала, обуславливающие сопротивление его сжимающему действию капиллярных сил, развивающихся при сушке. Увеличение глубины синерезиса аморфных гелей или степени окристаллизованности кристаллических осадков и другие факторы, благоприятствующие увеличению размера элементов структуры и увеличению прочности связи внутри агрегатов частиц, обуславливают уменьшение степени деформации первичной структуры геля при сушке и соответственно увеличение объема и размера пор [33, 36].

5.4. Механизм процессов, протекающих при сушке гелей и осадков

На многочисленных примерах показано, что размер первичных частиц, образующихся при осаждении или коагуляции золя, приблизительно одинаков и равен примерно $40 \pm 10 \text{ \AA}$, соответственно величина поверхности ксерогеля должна определяться только плотностью вещества [1]. В реальных условиях величина поверхности в процессе сушки не всегда, но очень часто существенно уменьшается. Это может происходить по двум механизмам: а) путем переконденсации первичных частиц и б) вследствие «зарастания» мест контактов между ними. В основе первого механизма лежит большая растворимость частиц меньшего размера. Поэтому в полидисперсной системе несоприкасающихся частиц возможно растворение мелких частиц и выделение материала на более крупных, т. е. переконденсация. Согласно [89, 90] движущая сила процесса переконденсации равна

$$q_{\text{пк}} = K_{\text{пк}} (C_a - C_b) = K_{\text{пк}} C_{\infty} \left(e^{\frac{2\sigma V}{r_a RT}} - e^{\frac{2\sigma V}{r_b RT}} \right) \approx \\ \approx K_{\text{пк}} C_{\infty} \frac{2\sigma V}{RT} \cdot \frac{1 - r_a/r_b}{r_a},$$

процесса зарастания:

$$q_z = K_z (C_r - C_m) \approx K_z C_{\infty} \frac{2\sigma V}{RT} \cdot \frac{1 + r_m/r}{r_m},$$

где K_z и $K_{\text{пк}}$ — коэффициенты массопередачи; C_r , C_a , C_b , C_m , C_{∞} — величины равновесной растворимости глобул радиусов r , r_a , r_b ($r_a < r_b$) в местах контакта с отрицательным радиусом кривизны r_m и плоской поверхностью ($r = \infty$); σ и V — соответственно поверхностное натяжение и мольный объем SiO_2 .

При $K_z = K_{\text{пк}}$ и $r = r_a$ получим $q_z/q_{\text{пк}} = (r_a/r_m + 1) \cdot \frac{1}{1 - r_a/r_b}$,

откуда следует, что при $r_a > r_m$ скорость зарастания больше скорости переконденсации $q_{\text{пк}}$, которые становятся соизмеримыми толь-

ко при $r_a \ll r_b$ и $r_a \ll r_m$, т. е. на стадии глубокого зарастания. Следовательно, скорость зарастания мест контакта больше, чем скорость перекоонденсации [90]. Скорости процессов как роста первичных частиц, так и зарастания межглобулярных мест контакта возрастают при увеличении растворимости частиц и уменьшении их радиуса. Поэтому все факторы, повышающие растворимость, а именно увеличение содержания основных (или кислых) солей, увеличение температуры и продолжительности старения, обуславливают повышение скорости снижения величины поверхности при сушке. Первый фактор зависит от условий получения, в частности от значений pH при осаждении. Для веществ кислотной природы, например силикагеля, в условиях повышенного pH растворимость SiO_2 возрастает, что приводит к более интенсивному снижению поверхности в процессе сушки. В случае оксида алюминия, обладающего более основными свойствами, аналогичное влияние оказывают основные соли. Поэтому для получения осадков с максимальной поверхностью осаждение надо проводить в условиях возможно меньшей растворимости и быстро сушить при невысоких температурах, желательно в вакууме или при интенсивном отводе водяных паров.

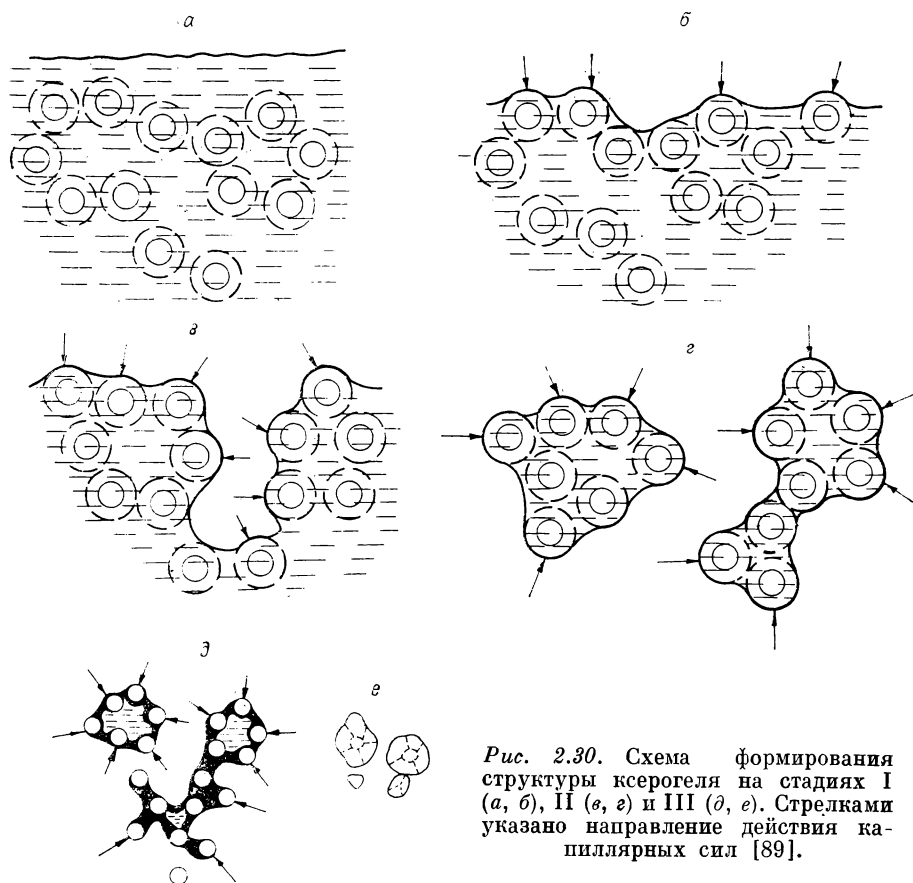
Формирование пористой структуры ксерогеля в процессе сушки определяется соотношением сил капиллярного сжатия первичной структуры геля и ее сопротивления этому сжатию. Поэтому все факторы, обуславливающие уменьшение силы сжатия и увеличивающие прочность структуры геля, приводят к увеличению объема и радиуса пор [33, 89, 90]. Остановимся на рассмотрении механизма формирования пористой структуры несколько подробнее. В связи со сложностью процессов, протекающих при обезвоживании осадков, лучше всего изучено формирование структуры для глобулярных систем, представителем которых является силикагель.

Многочисленными работами показано, что гидрогель SiO_2 представляет собой систему сферических частиц, окруженных ионно-гидратными оболочками и более или менее правильно расположенных в объеме геля. В процессе сушки в устьях пор между частицами гидрогеля образуются мениски и возникают капиллярные силы. Степень сжатия капиллярными силами определяется поверхностным натяжением интермицеллярной среды ($\sigma_{ж}$), радиусом кривизны мениска жидкости ($r_{ж}$) и косинусом угла смачивания поверхности геля интермицеллярной жидкостью ($\cos \theta$). Зависимость между этими величинами имеет вид:
$$f_{\sigma} = \frac{2\sigma_{ж} + \cos \theta}{r_{ж}} \cdot S_c,$$
 где f_{σ} — капиллярная сила, приложенная к одной глобуле перпендикулярно сечению S_c . Из уравнения видно, что при увеличении плотности упаковки, т. е. уменьшений величины $r_{ж}$, капиллярные силы возрастают. Аналогичное влияние оказывает увеличение поверхностного натяжения σ и угла смачивания, приводящее к уплотнению пористой структуры.

Сопротивление сжатию обусловлено образованием связей (контактов) между первичными частицами — элементами структуры гидрогеля. Прочность этих единичных контактов P_i определяет проч-

ность геля, и, следовательно, степень сопротивления его сжимающим силам поверхностного натяжения зависит от характера связей и может изменяться в широких пределах. Наиболее прочными являются кристаллизационные, наиболее слабыми — коагуляционные контакты [91]. Формирование контактов происходит не только при сушке, но и на предыдущих стадиях формирования геля, особенно в процессе старения. Оно обусловлено одновременным присутствием в системе как сравнительно крупных частиц геля, так и низкомолекулярного или молекулярно-растворенного вещества, которое вызывает зарастание мест контакта между частицами геля. В результате образуются прочные агрегаты, успешно сопротивляющиеся силам капиллярного сжатия системы. Протеканию процесса зарастания и агрегации благоприятствуют повышение температуры, увеличение длительности старения и снижение энергетического барьера ионно-сольватных оболочек [85].

Фенелонов и сотр. [89; 90] различают три стадии процесса сушки гелей. На первой стадии происходит удаление жидкости с внешней поверхности зерна геля, сопровождаемое уменьшением радиусов



кривизны мениска жидкости и величины сечения глобулы. У рыхлых участков с меньшим сопротивлением деформации фронт испарения перемещается быстрее, поэтому медленная сушка на этой стадии способствует выравниванию концентрации частиц в приповерхностной зоне и объеме зерна (рис. 2.30, а, б). На первой стадии происходит наиболее значительная усадка, и в основном определяется величина пористости ксерогеля.

На второй стадии сушки фронт испарения перемещается в объем зерна до начала интенсивного разрушения сольватных оболочек (рис. 2.30, в, г). При этом происходит прорыв границы жидкость — газ через места с наиболее рыхлой упаковкой частиц в гидрогеле; зерно разбивается на «домены» — отдельные области, заполненные жидкостью. По мере сушки число доменов растет, размер их уменьшается. На этой стадии к внешней поверхности отдельных доменов приложены капиллярные силы, поэтому возможно дальнейшее уплотнение их с образованием крупных пор без объемной усадки зерна. Следовательно, второй этап сушки может существенно влиять на распределение пор в ксерогеле по размерам, объемная усадка уменьшается и затем прекращается. На обоих этапах возможно зарастание мест контактов глобул.

На третьей стадии сушки происходит интенсивное разрушение сольватных оболочек (рис. 2.30, е, д). По мнению авторов [89, 90], эта стадия является наиболее важной для формирования структуры ксерогеля, так как при сближении глобул, разрушении оболочек и концентрировании электролита интенсивность зарастания мест контактов между глобулами возрастает.

Большое влияние на пористую структуру гидрогеля оказывает скорость сушки. Как видно из рис. 2.31, при уменьшении скорости сушки объем пор уменьшается [92].

Таким образом, в процессе сушки геля формируется жесткая трехмерная структура ксерогеля, величина поверхности которого определяется размером элементов структуры (первичных частиц или их плотных агрегатов), а пористая структура — плотностью их упаковки. Формирование суммарного объема пор в основном определяется первым этапом сушки, распределение пор по размерам — вторым, а величина поверхности — третьим этапом [89, 90].

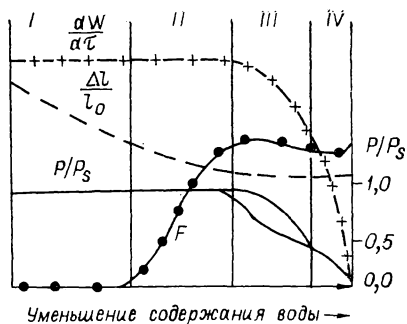


Рис. 2.31. Изменение скорости сушки $dW/d\tau$, степени деформации $\Delta l/l_0$, величины капиллярных сил F и равновесного давления пара P/P_s на I–IV стадиях сушки [92].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При осаждении однокомпонентных систем в состав осадка зачастую включаются заметные количества продуктов неполного гидролиза—основных или кислых солей, что оказывает существенное влияние на величину поверхности и пористую структуру ксерогелей. При получении осадков более сложного состава (многокомпонентных) во многих случаях происходит взаимодействие между компонентами с образованием соединений постоянного или переменного состава, которые при старении со временем могут сильно изменять состав и структуру.

Свежие осадки гидроксидов, а также других систем представляют собой неустойчивые комплексы, содержащие продукты неполного гидролиза или нестехиометрические соединения с избытком того или иного компонента. В процессе старения первоначальные неустойчивые комплексы распадаются и образуются новые, более стабильные соединения. Например, аморфные гели гидроксида алюминия, содержащие значительные количества продуктов неполного гидролиза, при старении гидролизуются и дегидратируются, вследствие чего состав осадка приближается к стехиометрическому составу гидроксида. Одновременно происходят частичная дегидратация и превращение аморфного гидроксида в кристаллический той или иной структуры. В гидротермальных условиях при высоких температурах также совершаются фазовые превращения, например тригидроксид-байерит превращается в бемит, термодинамически более устойчивый в этих условиях. Еще более сложные превращения происходит при гидротермальной обработке гидроксид хрома: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-CrOOH} \rightarrow \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Фазовые и химические изменения при старении в этом случае протекают вплоть до образования хорошо окристаллизованного оксида хрома. Аналогичный характер старения наблюдается и для оксида железа. При старении осадков сложного состава происходит формирование и кристаллизация соединений — продуктов взаимодействия между компонентами.

Свежеобразованный, часто аморфный осадок состоит из первичных сравнительно крупных агрегатов мелких частиц размером $\sim 40 \text{ \AA}$, величина которых не зависит от химической природы и, следовательно, растворимости осадков. Независимость размера первичных частиц от природы осадков, по-видимому, объясняется малой их растворимостью, вследствие чего величина пересыщения, достигаемого при осаждении, настолько велика, что изменения ее не могут оказать заметного влияния на размер частиц. Результатом приблизительного постоянства размера первичных частиц, независимости от его химической природы осадка является обратная пропорциональность между величиной поверхности и плотностью вещества. Для гидроксидов эта зависимость выражается соотношением $S = A \cdot 10^3 / \rho \text{ м}^2/\text{г}$, где ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$, A — постоянная, равная $1,5 \pm 0,4$. Это соотношение справедливо только для систем, содержащих небольшое количество солей — побочных продуктов

осаждения. Системы, полученные совместным осаждением и недостаточно промытые или содержащие существенные количества продуктов неполного гидролиза, обладают пониженными величинами поверхности и объемом пор. Поэтому надо стремиться к получению систем с достаточно высокой степенью гидролиза, обеспечивающей достижение высокоразвитой поверхности и пористой структуры. Это возможно при получении материала осаждением в непрерывном режиме при постоянных рН и температуре в безградиентных условиях и достаточной продолжительности старения. Особенно эффективным способом является гидротермальная обработка, однако здесь надо соблюдать осторожность, так как при слишком длительной обработке и высокой температуре может резко снижаться величина поверхности.

Общепринятого мнения о механизме процесса старения не существует. Наибольшей популярностью среди ученых, работающих в этой области, пользуются два механизма. Согласно одному из них основным процессом, протекающим при старении, является переконденсация частиц, при которой мелкие частицы, обладающие большей упругостью растворения, переходят в раствор, и после достижения достаточного пересыщения вещество из раствора осаждается на более крупных частицах, обладающих меньшей упругостью растворения. Это так называемый механизм переконденсации. Представления о протекании процесса старения путем переконденсации были развиты в работах Киселева и сотр. [40] на примерах гидро- и ксерогелей SiO_2 , а также в работах Чертова, Неймарка и сотр. [15] на примерах ряда гидроксидов. Анализируя результаты исследования гидротермального старения, авторы пришли к заключению, что наблюдаемые изменения структуры и высокие значения энергии активации не могут быть объяснены физическими процессами объемной или поверхностной диффузии, имеющими обычно низкую энергию активации. Высокие значения энергии активации, по мнению авторов, указывают на то, что лимитирующей стадией процесса в данном случае является химический процесс растворения мелких частиц SiO_2 , т. е. старение протекает по механизму переконденсации. Однако простой механизм растворения — осаждения не в состоянии объяснить значительную интенсивность снижения величины поверхности гидрогелей. Для преодоления этого несоответствия авторы предположили, что в случае гидрогелей изменения величины поверхности по механизму переконденсации усиливаются наложением «внутричастичной коагуляции», в результате которой первичные частицы сближаются и срастаются, что и обуславливает резкое уменьшение поверхности.

По представлениям Буянова и сотр. [58], механизм старения малорастворимых осадков типа гидроксидов Al , Fe , Cr и др. имеет совсем другой характер: частично окристаллизованные частицы, содержащие некоторое количество аморфной фазы, обладают способностью непосредственно срастаться между собой и с частицами другого состава, образуя различные морфологические структуры. Процессы переконденсации не играют заметной роли вследствие низ-

кой растворимости вещества. По мнению Фенелона и сотр. [90], причиной уменьшения величины поверхности и увеличения преобладающего размера пор является зарастание контактов между частицами вследствие перемещения вещества из областей с положительной или нулевой кривизной в места контакта с отрицательной кривизной. Эта точка зрения подтверждается теоретическим анализом кинетики срастания и переконденсации частиц золя, проведенным Тодесом [93], который показал, что в обоих случаях кривые распределения частиц по размерам имеют одинаковый характер и различаются абсолютными значениями констант, входящих в кинетическое уравнение. Рассчитанные константы скорости для коагуляции аэрозолей (K) составляют $30 \cdot 10^{-10}$ см³/с, а переконденсации

(K^*) $\sim 10^{-8} \cdot \frac{\chi_0}{\chi_N}$ см³/с, где χ_0 — равновесная концентрация в объеме,

а χ_N — суммарная масса частиц золя. Так как обычно величина $\frac{\chi_0}{\chi_N} < 10^{-5}$, то величина $K^* < 10^{-13}$, т. е. скорость переконденсации

в тысячи раз меньше, чем скорость коагуляции. Поэтому скорость переконденсации может стать сравнимой лишь в условиях очень высокой упругости пара (концентрации) данного вещества. Аналогичные зависимости справедливы и для золь в жидкостях.

Из этих теоретических соображений следует, что в обычных условиях (при невысоких температурах и не слишком длительных временах старения) изменение структуры осадка происходит вследствие коагуляции, т. е., по терминологии, используемой в рассматриваемых работах, «срастания» (прирастания) первичных частиц в более крупные агрегаты. Однако, когда растворимость вещества по тем или иным причинам повышена, например в гидротермальных условиях и при высоком рН, скорости обоих процессов становятся соизмеримыми и пренебрегать возможностью переконденсации нельзя.

Таким образом, на основании экспериментальных и теоретических исследований можно сделать вывод, что механизм старения зависит как от природы вещества, так и от условий, в которых протекает старение, определяющих в конечном счете его растворимость: если растворимость вещества низка и операции приготвления производятся при низких температурах, то старение обычно происходит по механизму срастания и процесс переконденсации играет лишь незначительную роль. В противоположном случае, когда растворимость сравнительно высока вследствие высоких температур (гидротермальные условия), высоких рН или присутствия значительных количеств продуктов неполного гидролиза, механизм переконденсации, по-видимому, полностью отбрасывать необоснованно.

Большое влияние на свойства осадков оказывает способ осаждения. Осадки, полученные при переменном рН, обычно содержат продукты неполного гидролиза, что обуславливает уменьшение величины поверхности. Осадки, полученные при постоянном рН, особенно в непрерывном режиме, обладают наилучшими физическими и химическими свойствами. На свойства осадков оказывают влия-

ние также скорости сливания реагентов и перемешивания суспензии.

Для достижения одинакового состава суспензии во всем объеме реактора — необходимого условия получения воспроизводимых результатов — интенсивность перемешивания должна быть достаточно большой, а скорость смешения реагентов — обеспечивать удовлетворительную производительность осадителя.

Отделение осадка от жидкой фазы, т. е. от маточного раствора и промывных вод, должно производиться весьма тщательно, так как присутствие продуктов гидролиза снижает величину поверхности и ухудшает каталитические свойства. Этот процесс должен происходить тем быстрее, чем крупнее и прочнее элементы структуры осадка, являющиеся агрегатами первичных частиц. Если связь между первичными частицами мала, то при фильтрации часть агрегатов разрушается, мелкие обломки размещаются между уцелевшими крупными; слой осадка на фильтре уплотняется и протекание жидкости сквозь него замедляется. Улучшение фильтруемости и оседания достигается при получении осадков при постоянном рН и в непрерывном режиме.

Пористая структура материалов, получаемых осаждением, формируется в процессе сушки и прокаливания. Объем пор и распределение их по размерам определяются соотношением интенсивностей сжатия силами поверхностного натяжения и сопротивления скелета геля этому сжатию. Поэтому все факторы, понижающие силы сжатия (введение поверхностно-активных веществ, повышение температуры сушки и т. п.) и увеличивающие прочность связи между частицами геля (старение), благоприятствуют увеличению объема и преобладающего размера пор.

Можно думать, что процесс сушки осадков протекает в три стадии. На первой стадии, когда жидкость удаляется только с внешней поверхности гранулы геля, происходит уменьшение радиусов кривизны менисков жидкости, обуславливающее наиболее значительную усадку. На этом этапе в основном формируется объем пор ксерогеля. Второй этап сушки может существенно влиять на распределение пор в ксерогеле по размерам. Наиболее важной для формирования структуры ксерогеля является третья стадия, на которой происходят интенсивное разрушение сольватных оболочек и соответственно концентрирование электролитов в интермицеллярной жидкости. На всех трех этапах сушки возможно зарастание мест контактов между частицами гидрогеля, а значит уменьшение размера поверхности. На пористую структуру оказывает влияние и скорость сушки: снижение скорости обуславливает уменьшение объема пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 380 с.
2. Дзисько В. А. Влияние способов приготовления на свойства катализаторов. Выбор оптимального метода.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 257—263.

3. Дзисько В. А., Иванова А. С., Плясова Л. М., Кетчик С. В. Химический и фазовый состав и величина поверхности алюмомагниево-й системы. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 983—993.
4. Иванова А. С., Дзисько В. А., Проскурина О. Б., Мороз Э. М. Влияние соотношения компонентов на физико-химические свойства системы $Al_2O_3-SiO_2$. — Кинетика и катализ. Деп. ВИНТИ, 1979, т. 20, № 332—79, с. 16.
5. Иванова А. С., Дзисько В. А., Кетчик С. В., Проскурина О. Б. Влияние соотношения компонентов на физико-химические свойства системы $ZrO_2-Al_2O_3$. — Кинетика и катализ. Деп. ВИНТИ, 1979, т. 20, № 332—79, с. 14.
6. Дзисько В. А., Носкова С. П., Борисова М. С. и др. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. IV. Низкопроцентные никель-алюминиевые катализаторы. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 3, с. 751—757.
7. Иванова А. С. Физико-химические и каталитические свойства бинарных и тройных систем на основе Al_2O_3 . Ганд. дис. Новосибирск, 1979. 175 с.
8. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961. 1008 с.
9. Richardson J. T., Dubus R. J. Preparation Variables in Nickel Catalyst. — J. Catal., 1978, v. 54, N 2, p. 207—218.
10. Van Dillen J. A., Genus J. W., Hermans L. A. M., J. van der Meijden. Production of Supported Copper and Nickel Catalysts by Deposition-Precipitation. Proc. of the Sixth Intern. Congr. on Catalysis. London, 1976, p. B7.
11. Shaw W. H. R., Bordeaux J. J. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, N 18, p. 4729—4733.
12. 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.
13. Гетманец В. Ф., Зиньков В. Н., Оратовский В. И., Карлов В. П. Разработка непрерывного процесса химического осаждения. — Хим. технология, 1977, № 2, с. 57—59.
14. Вишнякова Г. П., Дзисько В. А., Кефели Л. М. и др. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. IV. Гидроокись алюминия. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1545—1551.
15. Дзисько В. А. Основы получения активной окиси алюминия из растворов. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 6, с. 1526—1532.
16. Поезд Н. П., Радченко Е. Д., Гиенко Е. А. и др. Влияние способа осаждения гидроокиси алюминия на пористую структуру окиси алюминия. — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Вып. 2. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978, с. 11—12.
17. Поезд Н. П., Радченко Е. Д., Колесников И. М. и др. Влияние различных способов осаждения на свойства активной окиси алюминия. — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Вып. 11. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1976, с. 3—4.
18. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980.
19. Вассерман И. М., Силантьева Н. И. О получении дикальцийфосфата стехиометрического состава. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 6, с. 1320—1327.
20. Вассерман И. М., Силантьева Н. И. Получение дикальцийфосфата стехиометрического состава непрерывным процессом осаждения с автоматическим регулированием рН среды. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 3, с. 577—584.
21. Вассерман И. М., Брайнина Х. З. О химическом «старении» осадка основного карбоната натрия в процессе осаждения. — ЖПХ, 1958, т. 31, № 11, с. 1618—1624.
22. Вассерман И. М., Евдокимова М. И., Маразмин И. И. и др. Непрерывный способ осаждения основного карбоната никеля с комплексной автоматизацией. — Цветные металлы, 1964, № 12, с. 25—31.
23. Вассерман И. М., Фомина Е. А. Непрерывный процесс химического осаждения с автоматическим регулированием. — Хим. пром-сть, 1963, № 8, с. 607—610.
24. Цикоза Л. Т., Тарасова Д. В., Дулепов Е. В., Оленькова И. П. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. VII. Гидроокись меди. — Кинетика и катализ. Деп. ВИНТИ, 1975, № 2651—75, с. 21.

25. Чалый В. П. Механизм старения индивидуальных гидроокисей и их систем, — ЖНХ, 1963, т. 8, № 2, с. 269—273.
26. Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. М.: Химия, 1974, с. 15—32.
27. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1960, с. 261—276.
28. Павлушенко И. С., Смирнов Н. Н., Романков П. Г. О влиянии перемешивания на процесс химического превращения. — ЖПХ, 1961, т. 34, № 2, с. 312—319.
29. Нейман О. В., Беликова М. И. Исследование старения осадков сульфата кальция. — Коллоидный журнал, 1969, т. 31, № 6, с. 884—886.
30. Николаев А. В. Исследование труднорастворимых кристаллических осадков. I. Гидроокись магния. — ЖПХ, 1947, т. 20, № 3, с. 187—203.
31. Николаев А. В. Исследование труднорастворимых кристаллических осадков. II. Гипс. — ЖПХ, 1947, т. 20, № 7, с. 697—703.
32. Николаев А. В., Электух М. П. Комплексное изучение осадков. — Журн. анал. химии, 1952, т. 7, № 1, с. 21—33.
33. Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. А. и др. Влияние условий приготовления на структуру силикагеля. — ЖФХ, 1948, т. 22, № 5, с. 603—616.
34. Липкинд Б. А., Капацинский С. В., Кустова Г. Л., Маслова А. А. Получение и свойства гранулированных синтетических адсорбентов для процесса нефтепереработки. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. М.: Госхимиздат, 1959, с. 156—165.
35. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. Роль процесса созревания нейтрального и щелочного гидрогелей в формировании пористой структуры ксерогелей. — Коллоидный журнал, 1964, т. 26, № 6, с. 734—737.
36. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973, с. 99—103.
37. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б. Влияние продолжительности старения и гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета промышленного силикагеля. — Коллоидный журнал, 1969, т. 31, № 4, с. 525—531.
38. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б. Электронно-микроскопические исследования макропористых силикагелей. — Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 5, с. 662—665.
39. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С. и др. Влияние температуры гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета модельного силикагеля. — Коллоидный журнал, 1969, т. 31, № 3, с. 388—393.
40. Оганесян Э. Б. Исследование структуры геометрически модифицированных силикагелей-адсорбентов и носителей для газовой хроматографии. Канд. дис. М.: МГУ, 1967.
41. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е. Исследование кинетики гидротермального старения кремневой кислоты. I. Кинетика старения силикагидрогеля в нейтральной среде. — Укр. хим. журн., 1965, т. 31, № 11, с. 1149—1157.
42. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е. Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремневой кислоты. II. Изучение кинетики старения силикагидрогеля в щелочной и кислых средах. — Укр. хим. журн., 1965, т. 31, № 12, с. 1253—1257.
43. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е. Влияние гидротермальной обработки гидрогеля кремневой кислоты на структуру и свойства ксерогеля. — Коллоидный журнал, 1965, т. 27, № 2, с. 279—283.
44. Акшинская Н. В., Давыдова В. Я., Журавлев Л. Т. и др. Влияние гидротермальной обработки в автоклаве на структуру и адсорбционные свойства силикагелей. — Коллоидный журнал, 1964, т. 26, № 5, с. 529—537.
45. Акшинская Н. В., Байгубекова Т. А., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Влияние температуры прокаливании на структуру пор и адсорбционные свойства геометрически модифицированных силикагелей. — Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 2, с. 164—170.

46. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Адсорбционное и спектроскопическое исследование геометрически модифицированных широкопористых силикагелей, содержащих ультрапоры. — Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 1, с. 1—10.
47. Шарыгин Л. М., Чухланцев В. Г. Влияние температуры промораживания водных гелей на пористость адсорбента. — ЖФХ, 1968, т. 42, № 8, с. 2120 — 2122.
48. Чертов В. М., Зеленцов В. И. Гидротермальное модифицирование текстуры ксерогеля $Al(OH)_3$. — Укр. хим. журн., 1972, т. 38, № 5, с. 413—418.
49. Чертов В. М., Зеленцов В. И. Влияние гидротермального модифицирования алюмогидрогеля на текстуру ксерогеля. — Укр. хим. журн., 1972, т. 38, № 10, с. 996—1001.
50. Чертов В. М., Зеленцов В. И. Гидротермальное модифицирование активной окиси алюминия. — Коллоидный журнал, 1973, т. 35, № 4, с. 805—807.
51. Рыжак И. А. Исследование генезиса морфологических структур гидроокисей и окисей алюминия и железа. Канд. дис. Новосибирск, 1971. 122 с.
52. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
53. Чертов В. М., Зеленцов В. И., Неймарк И. Е. Гидротермальное модифицирование текстуры гидроокиси алюминия. — Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 855—887.
54. Зеленцов В. И., Чертов В. М. Исследование влияния гидротермального модифицирования гидроокиси алюминия на текстуру окиси. — Укр. хим. журн., 1972, т. 38, № 5, с. 537—541.
55. Карпинчик Е. В., Бельская Р. И., Березовик Г. К. Влияние гидротермальной обработки гидроокиси алюминия на ее фазовый состав, структуру и каталитическую активность. — Весці АН БССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 31—35.
56. Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. и др. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 2, с. 377—385.
57. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Тараненко В. К., Золотовский Б. П. Природа влияния анионов на величину поверхности и характер термических превращений свежоосажденных гидроокисей Fe^{3+} . — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 6, с. 1591—1594.
58. Буянов Р. А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации мало-растворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов этого класса. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 3, с. 765—775.
59. Зеленцов В. И., Чертов В. М. Гидротермальное модифицирование гидроокиси железа. — Коллоидный журнал, 1974, т. 36, № 4, с. 779—782.
60. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Абаулина А. Н. и др. Исследование механизма кристаллизации $\alpha-CrOOH$ и $\alpha-Cr_2O_3$. — ЖНХ, 1976, т. 21, № 9, с. 2321—2325.
61. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Гидротермальное активирование гидроокиси хрома. — Укр. хим. журн., 1973, т. 39, № 8, с. 842—844.
62. Окопная Н. Т., Чертов В. М. Исследование гидротермального модифицирования гидроокиси хрома. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1316—1321.
63. Чертов В. М., Окопная Н. Т., Неймарк И. Е. О закономерностях гидротермального модифицирования адсорбентов. — Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 4, с. 876—878.
64. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокисей германия, олова и свинца. — Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 1, с. 121—125.
65. Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А. и др. Исследование механизма кристаллизации и продуктов старения соосажденных гидрогелей $Al(III) - Cr(III)$. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 5, с. 1252—1258.
66. Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А., Зайковский В. И. Исследование механизма кристаллизации соосажденных гидрогелей $Fe(III) - Cr(III)$ при старении в маточном растворе. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 4, с. 1022—1028.

67. Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Влияние закономерностей формирования и старения соосажденных гидрогелей Fe(III) — Cr(III) на характер превращений, протекающих при их термообработке. — В кн.: Вопросы кинетики и катализа. (Межвузовский сборник.) Иваново, 1978, с. 101—104.
68. Вассерман И. М. Об аномальном старении осадков, полученных химическим осаждением. — ЖПХ, 1959, т. 32, № 9, с. 1959—1963.
69. Вассерман И. М., Фомина Е. А. Изучение хемотрения и вызываемого им аномального старения осадков на примере основного карбоната никеля. — ЖПХ, 1964, т. 34, № 1, с. 90—99.
70. Федотов Ю. И., Морозов Б. Ф., Черемных Н. Г. и др. Влияние отмывки основного карбоната никеля на свойства катализатора никель на кизельгуре. — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Вып. 12. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978, с. 40—43.
71. Галимов Ж. Ф. Изменение реологических свойств шариков гидрогелей алюмосиликатного катализатора при его получении. — Коллоидный журнал, 1975, т. 37, № 5, с. 950—954.
72. Галимов Ж. Ф. Влияние технологических стадий на свойства шариков гидрогеля алюмосиликатного катализатора. — Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 5, с. 946—948.
73. Технология катализаторов/Под ред. И. П. Мухленова. 2-е изд. Л.: Химия, 1979.
74. Жутиков В. А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1971.
75. Поезд Н. П., Яровиков Б. А., Радченко Е. Д. и др. Опыт применения автоматических фильтр-прессов ФПАК-М для фильтрации и промывки гидроокиси алюминия. — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Вып. 4. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1977, с. 13—14.
76. Мирохин А. М., Дорохов И. Н., Кафаров В. В. Расчет фильтровальной установки для многоступенчатой промывки осадка в противоточном режиме. — Хим. пром-сть, 1973, № 1, с. 52—56.
77. Бабенко С. А., Попова О. И., Муллина Л. В. Выделение осадков гидроокиси железа отстаиванием. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, т. 302, с. 51—52.
78. Вассерман И. М., Фомина Е. А. Автоматическое регулирование по значению рН среды непрерывного процесса химического осаждения соединений переменного состава. — ЖПХ, 1965, т. 38, № 7, с. 1507—1513.
79. Кузнецова Г. С., Солошенко А. А., Антонова В. И., Середа Б. П. Фильтруемость гидратированного основного хромата хрома. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, № 4, с. 442—444.
80. Витюгин В. М., Юдин П. Н., Чулкова Э. Н. Интенсификация обезвоживания измельченных железорудных материалов. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 250, с. 64—65.
81. Золотавин В. Л., Вольхин В. В., Резвушкин В. В. Влияние условий замораживания и отстаивания на свойства коагулята гидроокиси железа. — Коллоидный журнал, 1960, т. 22, № 3, с. 305—313.
82. Тимаков В. П., Пospelов А. А., Чухланцев В. Г. Влияние условий обезвоживания на пористую структуру гидроксида циркония. — В кн.: Вопросы кинетики и катализа. (Межвузовский сборник.) Иваново, 1978, с. 50—55.
83. Тарасов В. М., Котельников Г. Р., Струникова Л. В. и др. Влияние сушки на качество катализатора. — Пром-сть синтет. каучука, 1977, № 5, с. 7—11.
84. Шморгуненко Н. С., Левицкий Э. А. Основы технологии шариковой активной окиси алюминия. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1966, № 2, с. 43—49.
85. Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др. Формирование поверхности силикагелей, получаемых из кремнезольей. — Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 1, с. 208—212.
86. Неймарк И. Е., Хацет Ф. И. Влияние поверхностного натяжения коагулятора на формирование внутренней структуры силикагелей. — Коллоидный журнал, 1947, т. 9, № 4, с. 289—296.
87. Оккерсе К. Пористый кремнезоль. — В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Линсена. Пер. с англ. М.: Мир, 1973, с. 233—284.

88. Рапопорт Д. М. Влияние поверхностно-активных веществ на прочность алюмосиликатного катализатора.— В кн.: Научные основы производства и приготовления катализаторов. Новосибирск, 1964, с. 432—437.
89. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. Формирование структуры силикагеля при сушке.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 2, с. 480—487.
90. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. Формирование структуры силикагеля.— Изв. СО АН СССР, 1978, № 9. Сер. хим. наук, вып. 4, с. 116—129.
91. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д., Марголис Л. Я. О повышении механической прочности пористых дисперсных тел — сорбентов и катализаторов.— В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 21—27.
92. Боресков Г. К. Научные основы приготовления катализаторов.— В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск, 1977, с. 29—56.
93. Тодес О. М. Кинетика коагуляции и укрупнения частиц в золях.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. VII. Статистические явления в гетерогенных системах. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 137—173.

Глава 3

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕХАНИЧЕСКОМ СМЕШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ

Одно из требований, которому должен удовлетворять метод приготовления катализаторов,— отсутствие или, по крайней мере, малое количество стоков и вредных выбросов. Таковым в значительной мере является метод приготовления путем смешения компонентов, входящих в состав катализатора. Поэтому метод смешения заслуживает серьезного внимания.

Известно, что обычно активность и селективность катализаторов сложного состава определяются не столько свойствами индивидуальных веществ (например, оксидов в случае оксидных образцов), сколько свойствами продуктов их взаимодействия — соединений стехиометрического или нестехиометрического состава, образующихся в процессе приготовления [1] и являющихся истинными активными компонентами катализаторов. Поэтому процесс взаимодействия между исходными веществами с образованием нужных соединений очень важен, особенно в случае методов, основанных на смешении твердых исходных веществ, так как условия для взаимодействия здесь по понятным причинам хуже, чем при получении катализаторов методом осаждения.

В данной главе мы рассмотрим влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства и механизм образования катализаторов, полученных смешением.

Технологическую схему получения катализаторов методом смешения исходных веществ можно представить следующим образом:

подготовка исходных веществ → смешение компонентов → грануляция → сушка → прокаливание гранул

Основной технологической стадией является стадия смешения, в значительной мере определяющая глубину взаимодействия между компонентами, т. е. формирование активного компонента. Взаимодействие между компонентами смеси может протекать: а) путем непосредственного взаимодействия между твердыми компонентами смеси; б) при участии газовой фазы; в) при участии жидкой фазы [2, 3]. В соответствии с этим методы, относящиеся к рассматриваемому классу, можно разделить на следующие большие группы: 1) смешение сухих компонентов; 2) смешение сухих или гелеобразных компонентов в присутствии жидкой фазы; 3) смешение компонентов, образующих в процессе приготовления газообразные продукты.

1. МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ОКСИДАМИ

Согласно современным представлениям, основанным на многочисленных исследованиях, процесс взаимодействия между твердыми частицами оксидов имеет типичный гетерогенный характер. Скорость реакции и глубина взаимодействия между реагентами определяются скоростью их диффузии через слой продуктов реакции. Существует ряд представлений о механизме взаимодействия между частицами твердых веществ, в частности оксидов. Не останавливаясь на детальном рассмотрении различных теорий, что увело бы нас от наших непосредственных задач, остановимся очень кратко на наиболее распространенных. В имеющейся по этому вопросу литературе [2—5] можно выделить три механизма.

1. Согласно модели Яндера (рис. 3.1, а) скорость реакции между сферическими зернами фаз А и В определяется скоростью односторонней диффузии молекул В («покрывающего компонента») в фа-

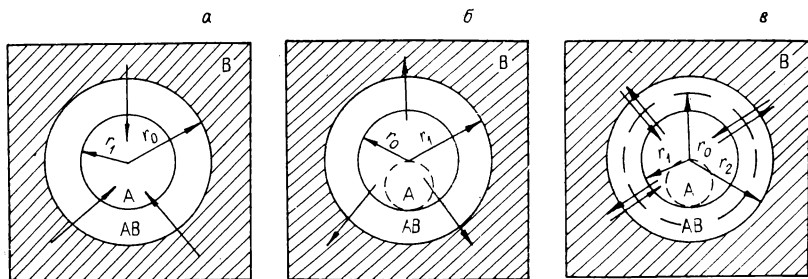


Рис. 3.1. Схемы реагирования сферического зерна по Яндеру (а), по анти-Яндеру (б), по Вагнеру (в) [3].

зу А («покрываемый компонент») через слой продуктов реакции АВ [3]. 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 (см. рис. 3.1, а), Яндер вывел известное кинетическое уравнение:

$$f(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K_1 t,$$

где α — степень взаимодействия покрываемого компонента А ко времени t ; K_1 — константа [3].

Вследствие существенных упрощений, принятых при выведении этого уравнения, результаты расчетов во многих случаях не согласуются с экспериментом, и потому было сделано много попыток его усовершенствования¹.

2. Модель анти-Яндера. 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 поверхности слоя продукта реакции АВ равны (т. е. $z = 1$), получается уравнение анти-Яндера:

$$f(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2 = K_2 t$$

или при более строгом выводе:

$$f(\alpha, z) = 1/z + (2/3)\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = K_2 t,$$

где z — отношение эквивалентных объемов продукта реакции и покрываемого компонента [3] (рис. 3.1, б).

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. Согласно [3] в отсутствие пластического течения твердых веществ площадь соприкосновения между реагентом и продуктом реакции зависит: а) от γ — отношения объемов продуктов реакции, образовавшихся на внешней и внутренней поверхностях слоя АВ за счет диффузии частиц исходных веществ, и б) от z — отношения эквивалентных объемов продуктов реакции и компонента А. Применимость той или иной модели определяется соотношением величин этих параметров². Форма зерна не оказывает существенного влияния на результаты кинетического анализа. Для наглядности механизм протекания про-

¹ Подробное рассмотрение различных вариантов кинетических уравнений реакций твердофазного взаимодействия по моделям Яндера и др. см. в [3].

² Подробнее см. [3, 4].

цессов этого типа может быть представлен следующей схемой [2]:

Система	MgO	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃
Ионная диффузия		$3\text{Mg}^{2+} \rightarrow$ $\leftarrow 2\text{Al}^{3+}$	
Реакция на границах фаз	4MgO -3Mg^{2+} $+2\text{Al}^{3+}$		$4\text{Al}_2\text{O}_3$ -4Al^{3+} $+3\text{Mg}^{2+}$
Продукт	MgAl ₂ O ₄	3MgAl ₂ O ₄	

Следует отметить, 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. Согласно [4] наибольшее число контактов между частицами имеет место тогда, когда отношение радиусов составляет $\sim 8-10$, а объемная доля мелкой фракции $\sim 30\%$. При таких соотношениях размеров малые частицы помещаются в промежутках между более крупными и число контактов возрастает (подробнее см. [3, 4]).

Во всех случаях независимо от применимости той или иной модели 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. В свою очередь, структура слоя зависит от соотношения мольных объемов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Если продукт реакции имеет меньший объем, чем исходное вещество, то образующийся слой продукта будет пористым, в противном случае — плотным. Обозначив через g_p и g_n вес реагента и получаемого из него продукта, γ_p и γ_n — их плотности, можно записать, что при $g_n/\gamma_n < g_p/\gamma_p$ образуется пористый слой, а при $g_n/\gamma_n > g_p/\gamma_p$ — плотный [2].

По сравнению с реакциями, протекающими в жидкой фазе, например при получении осадков, взаимодействие в твердой фазе идет очень медленно и приобретает заметную скорость при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$. Это обусловлено малой скоростью диффузии компонентов к зоне реакции. Из представлений о диффузионном механизме взаимодействия между частицами реагентов в твердой фазе следует однозначный вывод, что для увеличения скорости взаимодействия необходимо увеличить размер поверхности соприкосновения между

частицами реагентов, т. е. их дисперсность. При этом одновременно уменьшается толщина слоя продуктов реакции, через который происходит диффузия, что также приведет к увеличению скорости реакции. Кроме того, скорость реакции повышается, если молекулы хотя бы одного из реагирующих веществ поступают из жидкой или газовой фазы.

2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕШЕНИЯ НА ГЛУБИНУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ

Глубина взаимодействия между компонентами смеси оксидов зависит от многих факторов: дисперсности оксидов, их происхождения, соотношения между компонентами смеси, плотности прессования, состава окружающей среды и, естественно, температуры прокаливания.

Благодаря широкому использованию шпинели в качестве огнеупора, теплоизоляционного материала и носителя для катализаторов, а также сравнительной легкости изучения, исследованию взаимодействия между оксидами Mg и Al с образованием алюмомагниевого шпинели посвящено много работ. Например, исследование кинетики образования шпинели из γ - и α - Al_2O_3 , «особо легкого» MgO и периклаза, смешанных в стехиометрических количествах, спрессованных под давлением 1000 кг/см^2 и прокаленных при температурах 1300, 1400 и 1500°C , показало, что количество образующейся шпинели зависит от свойств исходных оксидов: наибольший выход шпинели наблюдается в смеси «особо легкого» MgO с γ - Al_2O_3 , наименьший — в смеси корунда с периклазом. При этом большее влияние оказывают свойства активного MgO, чем Al_2O_3 [5].

В другой работе [6] исследовано взаимодействие между MgO и Al_2O_3 , полученными прокаливанием MgCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ при различных температурах и плавлением в вольтовой дуге с последующим отжигом при 1650°C . Исходные компоненты в эквимольном соотношении смачивали абсолютным этиловым спиртом до сметанообразного состояния, смешивали в агатовой ступке и таблетировали под давлением 500 кг/см^2 . Установлено, что образование шпинели начинается уже при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Скорость синтеза зависит от характера предварительной обработки исходных веществ и температуры: скорость взаимодействия компонентов в смеси углекислого магния и гидроксида алюминия значительно больше, чем в смеси периклаза с корундом. При повышении температуры прокаливания смеси скорости взаимодействия возрастают и сближаются.

Для выяснения влияния способа предварительной обработки исходных веществ на скорость их взаимодействия сравнивали продолжительность нагрева при 1200°C , необходимые для достижения 50% MgAl_2O_4 . Оказалось, что скорость взаимодействия зависит от степени разупорядоченности решетки компонента смеси. С увеличе-

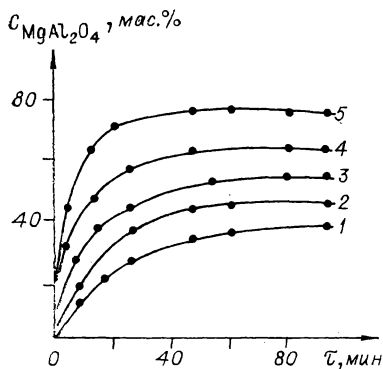


Рис. 3.2. Кинетические кривые синтеза шпинели в смеси оксида магния Михайловского завода и глинозема с 30% α - Al_2O_3 , перемешанных сухим способом [7]. Температура, °C: 1 — 1280; 2 — 1350; 3 — 1400; 4 — 1440; 5 — 1550.

нием упорядоченности решетки скорость взаимодействия уменьшается. При этом состояние решетки MgO оказывает более сильное влияние, чем состояние решетки оксида алюминия [6].

В работе [7] была исследована кинетика взаимодействия оксидов Mg и Al . Исходными материалами для синтеза образцов служили глинозем марки ГА-85, содержащий 30 и 90% α - Al_2O_3 , оксид магния, полученный на Михайловском и Крымском заводах, и порошок завода «Красный химик». После тщательного смешения (25—30 ч) порошок прессовали и прокаливали.

Хотя взаимодействие между MgO и α - Al_2O_3 происходит уже при $800^\circ C$, однако при температурах $\leq 900^\circ C$ доля прореагировавших частиц не превышает 10%. Исследование кинетики показало, что в начальной стадии взаимодействие между компонентами протекает быстро, но вскоре замедляется и, достигая некоторого стационарного состояния, совсем прекращается. Предельное количество $MgAl_2O_4$ зависит от разных факторов, и в частности от температуры синтеза: с повышением температуры достигаемый выход шпинели возрастает (рис. 3.2). Предельный выход шпинели и интенсивность его увеличения с температурой при прочих равных условиях зависят как от свойств оксида магния, так и от свойств оксида алюминия, глубины превращения его в α -форму: увеличение содержания α - Al_2O_3 в глиноземе обуславливает уменьшение скорости его взаимодействия с MgO (рис. 3.3). Оксид магния завода «Красный химик» оказался значительно «активнее» MgO Михайловского завода [9].

Как и в случае системы $MgO - Al_2O_3$, скорость взаимодействия ZnO с Al_2O_3 зависит от состояния оксидов: температуры их предва-

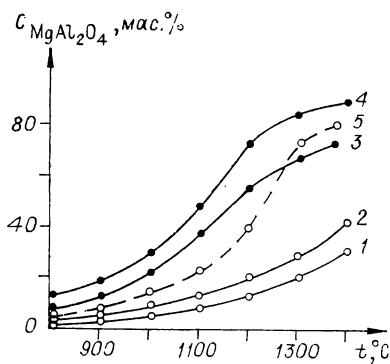


Рис. 3.3. Количество $MgAl_2O_4$ в зависимости от температуры обжига после сухого перемешивания смеси оксидов различного происхождения (по [7]).

Завод-поставщик	Содержание α - Al_2O_3 в глиноземе, %
1 Михайловский	90
2 »	30
3 Крымский	30
4 «Красный Химик»	30
5 Михайловский, перемешивание смеси оксидов в этаноле	30

Т а б л и ц а 3.4

Влияние размера зерен оксидов на константу скорости образования шпинели (по [5])

Температура прокаливания, °C	Константы скорости реакции ($K \cdot 10^6$) образования шпинели из частиц размером, мкм				
	$\frac{<3}{<3}$	$\frac{<60}{<3}$	$\frac{>80}{<3}$	$\frac{<3}{<60}$	$\frac{<3}{>80}$
1300	10,9	8,6	3,8	4,9	3,9
1400	28,5	16,1	6,1	8,0	6,9
1500	66,7	58,5	12,9	13,8	13,0

П р и м е ч а н и е. В числителе указан размер частиц MgO , в знаменателе — $\alpha-Al_2O_3$.

Прочих равных условиях скорость взаимодействия частиц должна зависеть от величины поверхности соприкосновения между частицами. Поэтому на скорость реакции существенное влияние оказывает гранулометрический состав реагентов смеси. Подробно об этом можно узнать в [2], мы лишь приведем несколько примеров. Так, в работе [7] показано, что с увеличением размера частиц как одного, так и другого оксида скорость взаимодействия сильно снижается. При всех температурах синтеза независимо от природы исходных компонентов увеличение крупности одного из компонентов снижает скорость реакции, причем увеличение размера зерен оксида алюминия оказывает большее влияние, чем зерен периклаза. Как видно из табл. 3.4, при температурах 1300 и 1400°C увеличение размера зерен обоих оксидов от 3 до 80 мкм снижает константу в 2—4 раза, а при 1500°C — в 5 раз.

Влияние гранулометрического состава реагентов на скорость взаимодействия между периклазом и корундом исследовано также в работе [9]. Исходные вещества размалывали и монофракционные порошки прокаливали 12 ч при 1600°C; смеси прокаливали 6 ч при 1300°C. В смесях порошков с одинаковым размером зерен выход шпинели наименьший (рис. 3.4), зависит от абсолютной величины частиц: при увеличении размеров зерен в 10 раз константа скорости взаимодействия снижается почти в 2 раза. Уменьшение размеров зерен одного из компонентов при постоянном размере зерен другого обуславливает увеличение выхода шпинели. Максимальный выход наблюдается при отношениях $R_{MgO} : R_{Al_2O_3} = 0,2 - 0,3$ или $R_{Al_2O_3} : R_{MgO} = 0,07 - 0,1$. Если размер зерен оксида магния меньше размера зерен оксида алюминия, то скорость взаимодействия вначале высока, но вскоре уменьшается. В противоположном случае, когда зерна оксида алюминия мельче, скорость взаимодействия меньше, но больше, чем в случае смесей с одинаковым размером зерен. Наибольшее увеличение скорости реакции наблюдается в случае полидисперсных оксидов. По мнению авторов [9], для протекания процесса с удовлетворительной скоростью средний радиус крупных зерен одного из

рительного прокаливания, кристаллической структуры и т. п. При одинаковой дисперсности частиц ZnO скорость его взаимодействия с Al_2O_3 изменяется в следующем порядке: электроплавленный корунд < прокаленный технический глинозем < технический глинозем < гидроксид алюминия. При одинаковом размере частиц глинозема скорость реакции ZnO меньше, чем карбоната цинка [8].

Из механизма твердофазных реакций следует, что при

Таблица 3.2

Влияние размера частиц оксидов и температуры на константы скорости реакции между ZnO и Al_2O_3 [8]

Размер частиц, мкм		Константы скорости реакции $K \cdot 10^4$ при температурах, °C	
ZnO	Al_2O_3	800	1200
70—90	70—90	0,002	4,95
2—6	70—90	0,088	27,46
2—6	150—200	0,047	15,26
70—90	2—6	0,067	5,54
150—200	2—6	0,015	1,23

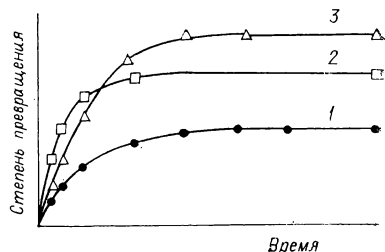


Рис. 3.4. Характерное изменение хода изотерм реакции в порошковой смеси монофракционного состава (1), а также при уменьшении размеров зерен покрывающего (2) и покрываемого (3) реагентов [9].

реагентов должен быть не больше 10 мкм. При таком помоле реакция протекает достаточно быстро, а затраты на размол не слишком велики. Для практических целей лучше всего использовать полидисперсные системы такого гранулометрического состава, чтобы частицы покрываемого компонента были в 5—10 раз меньше частиц покрывающего.

Аналогичные зависимости установлены и для других систем. Так, в [8] исследовано влияние состояния и дисперсности оксидов алюминия и цинка на скорость их взаимодействия. Эксперименты показали, что наибольшее влияние на скорость реакции оказывает дисперсность оксида цинка. Минимальная скорость взаимодействия при 800°C наблюдалась, когда оба компонента находились в виде зерен округлой формы размером 70—90 мкм. Уменьшение величины зерен до 2—6 мкм и повышение температуры до 1200°C сильно увеличивали скорость реакции (табл. 3.2).

В очень интересной работе Гордеев и сотр. [10] исследовали влияние гранулометрического состава порошкообразных смесей мрамора (CaCO_3) и горного хрусталя (SiO_2) на скорость образования ортосиликата кальция. Результаты показали, что углекислый кальций начинает реагировать уже при 500—550°C. При температурах $\leq 800^\circ\text{C}$ скорость процесса очень мала, образуется рентгеноаморфный метасиликат кальция. С увеличением дисперсности частиц скорость взаимодействия возрастает (рис. 3.5, кривая 1). И в этом случае скорость реакции зависит от гранулометрического состава, т. е. от соотношения фракций в реакционной смеси. Как видно из рис. 3.5, наименьшая скорость реакций наблюдается для монодисперсной смеси. Скорость разложения CaCO_3 в полидисперсной смеси существенно выше. Авторы, однако, предупреждают от чрезмерного измельчения одного из компонентов, так как при этом скорость взаимодействия опять снижается.

Существенную зависимость скорости реакции от размеров частиц реагентов наблюдали также авторы работ [11, 12], исследовавшие взаимодействие MoO_3 с углекислым кальцием и SiO_2 с углекислым натрием.

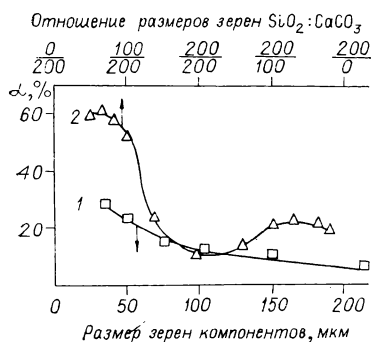


Рис. 3.5. Влияние гранулометрического состава смеси $\text{CaCO}_3\text{—SiO}_2$ на степень связывания CaO при 1000°C (по [10]).

1 — монофракционные смеси; 2 — смеси с различным соотношением размеров зерен.

смешением гидроксидов алюминия и никеля и соосаждением. Рентгенофазовое исследование образцов, прокаленных при 800°C , показало, что соосажденный образец представляет собой алюмоникелевую шпинель, а образцы, полученные смешением гидроксидов, — смесь шпинели с NiO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На интенсивность взаимодействия между оксидами существенное влияние оказывают также смешение в присутствии жидкой фазы, даже не взаимодействующей с компонентами системы, механическое уплотнение порошков и характер газовой среды при прокаливании. В частности, при повышении давления начального прессования смеси $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$ от 0 до $9,8 \cdot 10^7$ Н/м² и продолжительности прокаливании в течение 30 мин выход алюмомagneзовой шпинели возрастает от 4,23 до 10,03% и от 10,64 до 13,05% при прокаливании в течение 300 мин. Нагрев таблетированных образцов под давлением также обуславливает увеличение выхода шпинели. Например, для образцов, таблетированных под давлением $9,8 \cdot 10^6$ Н/м² и прокаленных при 1000°C и давлением $1,25 \cdot 10^6$ Н/м², выход шпинели возрастает от 10,64 до 16,27 вес.%. Повышение выхода шпинели с ростом температуры прокаливании характерно для всех шпинелей; в алюминатных системах увеличение глубины превращения больше, чем в ферритных [14].

Сходное влияние оказывает также смешение в присутствии абсолютного этилового спирта — жидкости, не взаимодействующей с реагентами. Сравнение кривых 2 и 5 на рис. 3.3 показывает, что смешение реагентов в жидкой среде при прочих равных условиях способствует значительному увеличению степени взаимодействия между компонентами смеси.

Кроме перечисленных условий, на скорость взаимодействия между оксидами оказывает влияние газовая среда, в которой производится прокаливание: при уменьшении парциального давления

Ерофеев с сотр. [13] исследовали взаимодействие гидроксида алюминия с гидроксидом и оксидом никеля. Образцы готовили смешением воздушно-сухого гидроксида алюминия с Ni(OH)_2 и NiO в разных соотношениях. Рентгенофазовый анализ показал, что после прокаливании при 800°C образцы представляют собой смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и NiO; образования шпинели не наблюдалось. Соосажденные образцы при этой температуре образуют шпинель. На основании того, что взаимодействие в гидроксидной системе наблюдается только при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$, авторы считают, что она аналогична смеси оксидов и для взаимодействия необходимо отщепление воды от двух соседних гидроксильных групп. Для сравнения была приготовлена серия алюмоникелевых образцов

кислорода в газовой среде выход шпинелей возрастает. Максимальный выход алюмомагниевой и алюмоцинковой шпинелей достигается в среде водорода, а для MgFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 — в среде азота [14].

Увеличение скорости реакции взаимодействия и соответственно снижение температуры реакции достигаются введением малых добавок. Так, введение в MgO добавок оксидов редкоземельных элементов и элементов II группы в количестве 0,1—0,5 мас. % в виде растворов солей с последующим прокаливанием при 900°C позволяет существенно снизить температуру образования шпинели [9].

Из предыдущего изложения видно, что характерной особенностью протекания реакции между сформированными оксидами по сравнению с таковой в смесях, полученных соосаждением растворов, является низкая скорость, поэтому ее необходимо проводить при высоких температурах. Так, в работе Ивановой [15] при получении алюмомагниевой шпинели соосаждением гидроксидов алюминия и магния рентгенограммы образцов показывают линии шпинели уже после прокаливания при 400°C [15], в то время как образование шпинели в эквимольной смеси оксидов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO начинается только после прокаливания при $850\text{—}900^\circ\text{C}$ и заканчивается при температуре $\geq 1400^\circ\text{C}$. Кажущаяся энергия активации составляет ~ 250 кДж/моль, а поскольку процесс протекает по диффузионному механизму, истинная E_a тоже ~ 250 кДж/моль, что характерно для объемной диффузии в MgO или поверхностной диффузии в Al_2O_3 [16].

Таким образом, на глубину взаимодействия между сухими оксидами и гидроксидами оказывают влияние следующие факторы: а) кристаллическая структура оксидов; б) размер зерен компонентов в смеси; в) температура предварительного прокаливания смеси и г) дисперсность частиц компонентов смеси. Следует особо подчеркнуть, что реакция взаимодействия между оксидами с заметной скоростью протекает только при очень высоких температурах — области достаточно интенсивной объемной диффузии.

Увеличение размера зерен оксидов, упрочнение кристаллической структуры и повышение температуры предварительного прокаливания снижают степень взаимодействия между реагентами и, следовательно, ухудшают условия образования активного компонента.

3. ВЛИЯНИЕ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ СМЕСИ

Как уже сказано, большое влияние на скорость твердофазного взаимодействия оказывают размер и форма частиц смеси компонентов. Это обусловлено тем, что взаимодействие происходит путем диффузии компонентов в местах соприкосновения зерен реагирующих веществ. Естественно, что чем мельче частицы, тем больше точек соприкосновения между ними и соответственно больше скорость их взаимодействия. Особенно велико влияние тонкого измельчения.

При использовании современного размольного оборудования скорость твердофазного взаимодействия можно увеличить во много раз. Для тонкого размола в лабораторных условиях в большинстве слу-

чаев применяются барабанные или вибромельницы. В барабанных мельницах при вращении барабана шары увлекаются центробежной силой вверх и по достижении некоторой высоты падают на стенку барабана. В вибромельнице шары под действием вибратора совершают неупорядоченные движения. Обычно в шаровой мельнице материал можно измельчать до величины ~ 50 мкм. Дальнейшего уменьшения размера частиц можно достичь, только резко увеличив продолжительность операции размола. Благодаря гораздо большему числу столкновений вибромельница позволяет осуществлять размол значительно интенсивнее, вследствие чего аморфизация кварца, например, достигается после 30-минутного помола, в то время как в обычной шаровой мельнице для этого требуются сотни часов. Технические характеристики лабораторных мельниц представлены в табл. 3.3. При измельчении кремния в стеклянной мельнице скорость роста величины поверхности в начальной стадии процесса составляет $4 \text{ м}^2/\text{г}\cdot\text{ч}$, а в планетарной мельнице — $200 \text{ м}^2/\text{г}\cdot\text{ч}$ [17].

В результате тонкого измельчения реагентов возможны (и действительно происходят) значительные изменения ряда физико-химических свойств изучаемых систем, а именно: а) уменьшение размера частиц, обуславливающее увеличение доли поверхностных атомов (молекул); хотя согласно термодинамическим расчетам заметного изменения свойств частиц можно ожидать только при их размерах $\leq 10^{-6}$ см, реально они наблюдаются и для частиц значительно больших размеров; б) механическое нарушение кристаллической структуры поверхностных слоев, превращение их в квазиаморфное состояние с повышенным значением свободной энергии; в) обнажение новых поверхностей реагентов в результате скалывания продуктов реакции с поверхности частиц и образование в результате этого нескомпенсированных валентностей — свободных радикалов [18]. Благодаря этому возрастают их растворимость, реакционная способность и другие свойства. Рассмотрим несколько работ, посвященных изучению влияния тонкого измельчения на свойства некоторых твердых веществ и их смесей.

Электронно-микроскопические и адсорбционные измерения показали, что при механической обработке пирита в планетарной мельнице дисперсность с течением времени изменяется немонотонно. Так, средний размер частиц исходного пирита составлял $1,5\text{—}2,0$ мкм, при увеличении продолжительности обработки дисперсность возрастала, размер частиц снижался до $0,3\text{—}0,5$ мкм, а затем снова возрастал до $1,6\text{—}2,1$ мкм [19].

Аналогичную зависимость показало и изменение величины поверхности от продолжительности размола. Как видно из рис. 3.6, с увеличением длительности механической обработки величина поверхности достигает четко выраженного максимума, после чего снижается. Такая же зависимость была установлена в работе [20] и для системы $\text{SnO}_2 + \text{Si}$: в первые минуты обработки в планетарной мельнице размер поверхности резко увеличивается, при более длительном истирании рост величины поверхности замедляется, а затем происходит уменьшение. Это обусловлено образованием плотных аг-

Технические характеристики лабораторных планетарных мельниц [17]

Модель	Барабаны		Загрузка 1-го барабана		Количество об/мин		Центробежная сила от носителя силы тяжести	Мощность двигателя, кВт	Размольные сосуды и мелющие тела
	Количество, штук	Емкость, мл	мелющих тел, г	материала, г	водила	барабана			
М-1	2	600	1100	200	300	500	25	2,1	Барабаны из стали 3, дробь чугунная
М-6	4	600	1100	200	300	500	25	2,8	То же
М-3	2	600	1100	200	425	1000	50	2,8	Барабаны из стали 3
ЭИ-2×150	2	150	100	20	600 800 1000	600 800 1000	20 40 60	0,4	Барабаны и мелющие тела из стали 3, рафинированной меди, титана и нержавеющей стали
ИК-1×30	1	30	12	5	1400	1400	25	0,4	Размольные сосуды из кварца и стекла; мелющие тела из кварца
М-6×4,9	6	4,9	10	2	1400 2800	2275 4550	100 400	0,7 0,7	Барабаны и дробь из стали 3
Пульверизетте 5	3	500	—	—	130—320	245—600	До 12	0,37	Размольные сосуды из агата, вольфрам-карбида, нержавеющей стали и агломерированного сапфира
Пульверизетте 6	1	500	—	—	120—440	120—440	—	0,18	Размольные сосуды из агата, фарфора, стали, нержавеющей стали, твердого сплава и агломерированного сапфира
Пульверизетте 7	2 2	50 500	— —	— —	200—425	200—425		0,18	То же
МОЛМ	2	100	100	15	470	940	30	0,75	Сталь 3

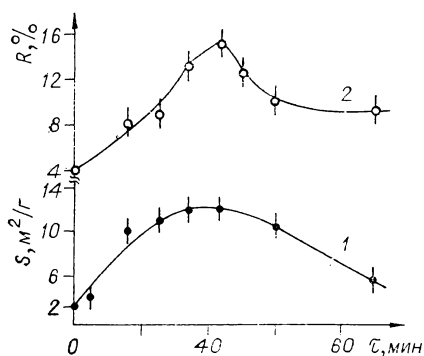


Рис. 3.6. Изменение свойств пирита в зависимости от времени измельчения [19].

— удельная поверхность; 2 — растворимость в 3 н. H_2SO_4 .

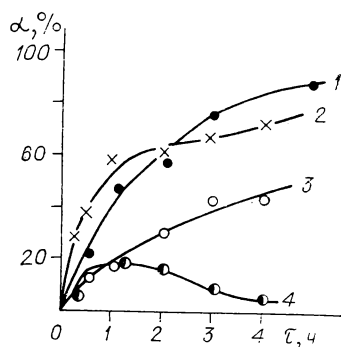


Рис. 3.7. Кинетика механохимического восстановления касситерита твердыми восстановителями [22].

1 — кремний; 2 — ферросилиций; 3 — карбид кальция; 4 — исходный касситерит.

регатов первоначально мелких частиц, внутренняя поверхность которых недоступна для молекул адсорбируемого газа [20]. Интересно, что такую же зависимость показывает и растворимость пирита в 3 н. H_2SO_4 (см. рис. 3.6, кривая 2). На обеих кривых максимум находится при одной и той же продолжительности истирания. Существенное увеличение растворимости наблюдается и для других веществ. Так, растворимость в воде чистого кварцевого песка при $20^\circ C$ составляет всего ~ 1 мг/л. После размол она возрастает до 60—90 мг/л, а при кипячении в течение 3 ч — до 170—220 мг/л; при длительном хранении при $20^\circ C$ растворимость снижается примерно в 2 раза [18]. Возрастание растворимости под влиянием механической обработки наблюдалось также для Fe_2O_3 , CuO , $NaCl$, $CaCO_3$ и др. [21]. По мнению авторов [21], увеличение растворимости обусловлено повышением дисперсности, а снижение — агрегацией частиц при длительном механическом воздействии, что и подтверждается вышеупомянутыми экспериментальными измерениями.

Механическая обработка в планетарной мельнице значительно изменяет реакционную способность. Так, при обработке FeS_2 происходит частичная диссоциация его с образованием сернистого железа и пленки серы. А при механической обработке смеси пирита с железом наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием сернистого железа: $FeS_2 + Fe \rightarrow 2FeS$ [19].

В работах [20—23] изучалось влияние механической активации касситерита с восстановителями: кремнием, ферросилицием и карбидом кальция. При механической обработке касситерита в планетарной мельнице наблюдается только уменьшение размеров частиц, существенного изменения кристаллической структуры не происходит. При истирании механических смесей SnO_2 с кремнием уже через 30 мин на рентгенограммах появляются линии, принадлежащие β -оло-

ву и FeSn_2 , образующимся в результате взаимодействия олова с железом — материалом стенок барабана и шаров.

Исследование кинетики показало, что скорость восстановления касситерита зависит от природы твердого восстановителя. Как видно из рис. 3.7, скорость разложения исходного касситерита невелика и зависимость ее от продолжительности истирания характеризуется наличием максимума. Внесение в систему твердого восстановителя значительно увеличивает скорость реакции. После обработки в течение 1 ч наибольшая степень восстановления касситерита (α) достигается в присутствии ферросилиция, наименьшая — в присутствии карбида кальция.

В процессе измельчения кремния наблюдается быстрая и необратимая сорбция кислорода, протекающая со скоростью $1,5 \cdot 10^{16}$ молек./г·с. Это поглощение имеет место только в процессе измельчения, и скорость его практически равна скорости появления поверхностных атомов кремния. Одновременно появляются парамагнитные центры, количество которых через 3 ч достигает величины $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ для чистого кремния и $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$ для смеси $\text{SnO}_2 + \text{Si}$. Сопоставление начальной скорости роста поверхности и, следовательно, скорости появления атомов кремния со скоростью восстановления SnO_2 показывает удовлетворительное совпадение. На этом основании авторы упомянутых работ заключают, что «центрами необратимого поглощения кислорода» являются валентно-ненасыщенные атомы поверхности кремния [20].

При интенсивном измельчении графита, кварца и др. методом ЭПР также обнаружено образование радикалов. В инертной атмосфере при нормальной температуре «активное» состояние поверхности сохраняется длительное время. Повышение температуры существенно снижает активность поверхности. Особый интерес представляет взаимодействие активных поверхностей с молекулами мономеров: под влиянием свободных радикалов свежей поверхности происходит синтез полимеров. Свободные радикалы образуются на поверхности других веществ и при других механических воздействиях, например перетирании, вальцевании и т. п. [18, 19].

В результате интенсивной механической обработки твердых тел кроме уменьшения размера частиц происходит изменение их кристаллической структуры, заключающееся в аморфизации поверхностного слоя частиц. Толщина аморфизованного слоя на поверхности зерен кварца зависит от условий и продолжительности размола и от среды, в которой он производится. Для грубых частиц, размалываемых в сухом воздухе, при увеличении продолжительности размола она может изменяться от 20 до нескольких сотен ангстрем. В воде толщина аморфного слоя в широком диапазоне величин постоянна и составляет $\sim 20 \text{ \AA}$. Наиболее вероятными причинами аморфизации Ходаков считает пластические деформации частиц [18]. Аморфизация поверхностного слоя при интенсивном истирании является общим свойством твердых тел, даже таких, как алмаз.

Тонкомолотые твердые тела обладают, кроме того, повышенной адсорбционной способностью, особенно в отношении паров воды, и

растворимостью. На удельную адсорбционную способность кварца оказывает влияние способ его получения, особенно среда, в которой производят измельчение, а также способ измельчения. Удельная адсорбционная способность существенно возрастает при помол с малыми добавками воды. Одновременно с диспергацией при помол образуются очень плотные агрегаты, внутренняя поверхность которых недоступна для молекул азота, вследствие чего наблюдаемая величина поверхности уменьшается. Однако большие количества воды, более 40%, разрушают эти агрегаты [21]. Тонкое измельчение оказывает влияние и на многие другие свойства твердых тел, например: снижается температура восстановления оксидов; ускоряются химические процессы, происходящие при твердении цемента; повышается прочность песчано-цементных изделий.

Для объяснения механической активации твердых тел и их смесей некоторые авторы предполагали, что основную роль в возникновении этих явлений играют физические процессы, происходящие при контакте трущихся частиц, а именно: а) так как большая часть энергии, затрачиваемой на размол, расходуется на выделение тепла, то в процессе диспергации в отдельных точках возможны значительные локальные повышения температуры; действительно, расчеты показали, что при трении частиц в местах контакта между ними могут возникать разогревы примерно до 700—800°C; б) одновременно с повышением температуры в местах контактов трущихся тел происходит местное кратковременное повышение давления, достигающее $1,5 \cdot 10^3$ МН/м² (1500 бар); в) при трении твердых тел происходит их электризация вследствие нарушения компенсации собственных зарядов адсорбированными из воздуха; г) во время и после механической обработки твердых тел имеет место механо- и экзоэмиссия электронов. Экзоэлектронная эмиссия возникает в результате нагрева, облучения, хемосорбции и т. д., она близка к термической эмиссии [24].

Однако сопоставление степеней восстановления, полученных при механической обработке и при спекании, показало, что взаимодействие между компонентами при спекании протекает значительно менее эффективно, чем при механической активации. Так, степень превращения SnO₂ в смеси с кремнием при механической обработке за 2 ч достигает примерно 60%, в то время как при спекании за это же время даже при 800°C — только 42%. Для смеси SnO₂ с ферросилицием различие еще резче: 60 и 6,2% соответственно [22].

Кроме того, сопоставление влияния тепловых реакций и механической активации показало отсутствие сходства: а) скорость реакций, вызываемых тонким измельчением, практически не зависит от температуры; б) эти реакции могут протекать по термодинамически невыгодному пути; в) не наблюдается соответствия между началом термического разложения и способностью к механическому разложению.

Таким образом, перечисленные физические процессы не могут достаточно убедительно объяснить механическую активацию. Скорее можно думать, что явления, наблюдаемые при интенсивной механи-

ческой обработке, обусловлены следующими основными причинами: а) снятием диффузионного торможения вследствие обнажения свежей поверхности; б) нарушением структуры поверхностного слоя реагентов, повышающим их реакционную способность, и в) образованием низкомолекулярных фрагментов, обладающих высокой подвижностью и реакционной способностью.

4. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ГЛУБИНУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ

Взаимодействие между сухими порошкообразными веществами протекает очень медленно и во многих случаях достигает некоторой стационарной степени превращения, дальше которой реакция при данной температуре не идет. Поэтому для получения приемлемой глубины взаимодействия необходимы высокие температуры. Это приводит к большему или меньшему спеканию исходных веществ и продуктов взаимодействия, что само по себе весьма нежелательно. Кроме того, это экономически нецелесообразно вследствие больших расходов на жаростойкую аппаратуру и энергетических затрат. Более целесообразным является проведение реакции между исходными веществами в присутствии жидкой фазы, растворяющей по крайней мере один из компонентов системы. Работ, посвященных методам приготовления катализаторов смешением исходных веществ в присутствии жидкой фазы, очень много. Здесь мы обсудим лишь наиболее типичные.

4.1. Цинкохромовые катализаторы

«Классическим» методом получения катализаторов путем смешения исходных веществ является метод получения цинкохромового катализатора синтеза метанола. До сравнительно недавнего времени широко использовались так называемые «сухой» и «мокрый» методы. «Мокрый» метод состоит в смешении порошка оксида цинка с хромовым ангидридом в присутствии воды при весовом отношении воды к сумме сухих компонентов, равном 1,3. В процессе смешения происходит взаимодействие оксида цинка и хромовой кислоты с образованием основного хромата цинка, обладающего сетчатой структурой. При сушке избыточная вода удаляется, остающаяся масса имеет крупнопористую структуру с большим объемом пор.

«Сухой» метод приготовления состоит в смешении порошка оксида цинка с хромовым ангидридом и отличается значительно меньшим количеством добавляемой воды, которую вводят в смесь постепенно при растирании порошка. Вода добавляется в количестве 16% от веса сухих компонентов. В результате взаимодействия ZnO с хромовой кислотой также образуется основной хромат цинка $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$. Полученный таким образом полидисперсный порошкообразный материал состоит из агрегатов сросшихся кристаллитов ос-

Сравнение пористой структуры невосстановленных цинкхромовых катализаторов, полученных «сухим» и «мокрым» методами (по [25])

Метод получения	Образец	Давление таблетирования, 10^{-2} МПа/м ²	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, Å	Объем крупных пор, мм ³ /г	Средний размер крупных пор, Å
—	Оксид цинка (исходный порошок)	—	3—5	$4 \cdot 10^3$	—	—
«Сухой»	Катализаторная масса (порошок)	—	2—4	$5 \cdot 10^3$	98	2500
	Таблетированный катализатор	3,95 7,90	2,5—3,5 2,5—3,5	$5 \cdot 10^3$ $5 \cdot 10^3$	79 32	5000 500
«Мокрый»	Катализаторная масса после сушки	—	8—14	$1 \cdot 10^3$	1000	2200
	То же после размол	—	16	$1 \cdot 10^3$	990	2200
	Таблетированный катализатор	3,95 7,90	10 13	$1,5 \cdot 10^3$ —	134 90	400 350

новного хромата, размер которых приблизительно такой же, как и у исходного ZnO. Затем этот материал таблетируют [25, 26].

Сравнение физической структуры хроматов, полученных обоими методами (табл. 3.4), показывает, что величины поверхности и средний размер элементов исходного оксида цинка и катализаторов, полученных «сухим» методом, одинаковы; образцы, полученные «мокрым» методом, характеризуются более развитой поверхностью, меньшим размером элементов структуры и значительно большим объемом пор, что указывает на большую прочность связи внутри агрегатов хромата, вследствие чего они меньше разрушаются при таблетировании [24, 25]. Авторы считают, что механизм формирования активного компонента в случае «сухого» и «мокрого» методов различен. В первом случае реакция между компонентами начинается на поверхности кристаллов ZnO и постепенно развивается вглубь. Размер кристаллов образующегося основного хромата определяется размером частиц ZnO [25]. При «мокром» способе, в условиях избытка воды, оксид цинка вначале растворяется, взаимодействует с хромовой кислотой и затем кристаллизуется в виде основного хромата. Поэтому размер частиц хромата не зависит от дисперсности исходного оксида цинка [25].

Важной стадией приготовления цинкхромовых катализаторов является восстановление, при котором формируется пористая структура и химический состав: хромат Zn превращается в хромит. На протекание этой стадии существенное влияние оказывает способ приготовления хромата, служащего полуфабрикатом. Измерения скорости восстановления образцов, полученных «сухим» или «мокрым» способом, а также образца, полученного «мокрым» методом, но перед восстановлением предварительно обезвоженного (рис. 3.8), показали, что быстрее всех восстанавливается предварительно обезвоженный

Пористая структура цинкхромовых катализаторов, приготовленных «сухим» и «мокрым» способами и прокаленных в воздухе при различных температурах (по [26])

Температура прокаливания, °C	Степень восстано- вления, %	Величина поверхности, м ² /г		Объем тонких пор, мм ³ /г	Средний радиус тонких пор, Å
		по аргону	по бензолу		

«Мокрый» способ

400	1,00	176	—	99	18; 15
500	0,94	30	44	75	55
600	0,98	12,3	12	Нет	—
700	0,99	6,6	8	Нет	—

«Сухой» способ

400	1,00	188	200	100	18; 15
500	1,00	66	73	110	25
600	1,00	46	51	155	40

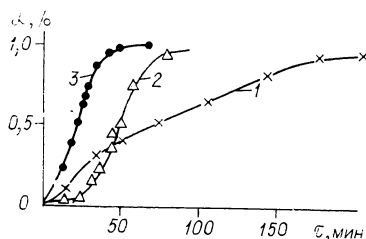


Рис. 3.8. Кинетические кривые восстановления водородом при 250°C образцов, полученных разными способами [26].

1 — «сухой» способ; 2 — «мокрый» способ; 3 — предварительное обезвоживание.

при 330°C образец, медленнее всех — образец, полученный «сухим» способом [26].

В процессе восстановления в результате увеличения плотности системы образуется тонкопористая структура и соответственно увеличивается размер поверхности. Характер пористой структуры и ее термостойкость зависят от способа получения. У образцов, восстановленных при 400°C (табл. 3.5), различия незначительны, но при более высоких температурах образцы, полученные «мокрым» способом, спекаются сильнее, чем полученные «сухим» способом. Предварительное, перед восстановлением, удаление воды также оказывает существенное влияние на пористые характеристики образцов. Хотя в процессе обезвоживания величина поверхности несколько возрастает (до 25 м²/г), после восстановления она составляет всего 67,4 м²/г. По мнению авторов, это обусловлено различием в величинах удельного объема исходной фазы: в случае необезвоженного образца он изменялся в 1,7 раза, а в случае предварительно обезвоженного — только в 1,4 раза [26].

4.2. Алюмо- и никельалюмохромовые катализаторы

Метод смешения использовали также для получения никельалюмохромовых катализаторов. В качестве исходных веществ в работе [27] применяли основной карбонат никеля (ОН), гидроксид или оксид алюминия и хромовый ангидрид. Смесь оксида или гидроксида алюминия и ОН предварительно измельчали и обрабатывали раствором хромовой кислоты. Между компонентами происходило взаимодействие с образованием хроматов. Продукт реакции сушили, прокаливали, таблетировали и восстанавливали водородом. Характеристика образцов, полученных в лаборатории и на производстве, и сравнение

Характеристика никельалюмохромовых катализаторов, полученных смешением и соосаждением (по [27, 28])

Показатель	Наименование катализаторов			
	ТО-1	ТО-2	К-3-3	К-5-3
Содержание никеля, мас. %	25,7	33,8	30	50
Содержание Cr_2O_3 , мас. %	10,6	10,8	35	35
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	—	~0,35	~0,5	0,5—0,6
Общая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	181	187	—	239
Поверхность никеля, $\text{м}^2/\text{г}$ катализатора	24	47	17	53
Поверхность никеля, $\text{м}^2/\text{г}$ введенного никеля	93,5	143	52	106

Примечание. Образцы ТО-1 и ТО-2 получены смешением [27], образцы К-3-3 и К-5-3 — совместным осаждением [28].

их с катализатором, приготовленным соосаждением, представлены в табл. 3.6.

Как видно из данных таблицы, метод смешения позволил получить катализаторы с более высокой величиной поверхности никеля. Последнее обусловлено меньшим связыванием никеля носителем и соответственно большей степенью его восстановления в образцах, полученных смешением.

4.3. Катализаторы на основе алюминатов кальция

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию формирования никелевых и цинковых катализаторов, получаемых на основе оксикарбонатов никеля (ОКН) или цинка (ОКЦ), и алюминатов кальция, используемых в качестве носителя. Катализаторы получали смешением ОКН или ОКЦ с ди- (CA_2) или моноалюминатом (СА) кальция в водной или аммиачной среде при нагревании до 70—90°C с последующей сушкой при 120°C и прокаливании. Было изучено влияние различных факторов на формирование фазового состава, пористой структуры и величины поверхности катализаторов [29—35].

Исследование превращений в системах, содержащих никель, показало, что при смешении исходных веществ — основного карбоната никеля и алюмината кальция — в аммиачной среде между компонентами смеси и жидкой средой происходит взаимодействие, в результате которого фазовый состав осадка существенно изменяется: а) основной карбонат никеля полностью или частично гидролизуются, благодаря чему осадок наряду с непрореагировавшим ОКН, нахо-

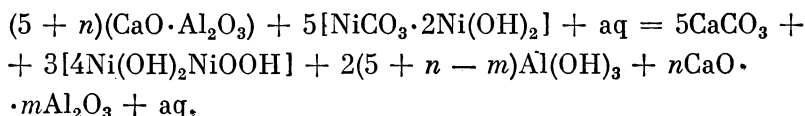
Т а б л и ц а 3.7

Величина поверхности исходных веществ, механических смесей и никельалюмокальциевого катализатора, приготовленных в различных условиях (по [29, 30])

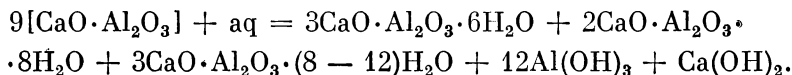
Образец, способ обработки	Величина поверхности (м ² /г) при обработке	
	H ₂ O [29]	NH ₄ OH [30]
Моноалюминат кальция	4,7	45
NiO, полученный прокаливанием основного карбоната никеля	29,8	43
Углекислый кальций	2,0	2
Механическая смесь ОКН + СА (без воды)	~43	—
Катализатор приготовлен в присутствии жидкой фазы	130	175

П р и м е ч а н и е. Образцы прокалены в воздухе в течение 5 ч при 450°C. Содержание NiO 35%.

дящимся в рентгеноаморфном состоянии, содержит фазу 4Ni(OH)₂ — NiO(OH) [30, 31]; б) алюминат кальция также претерпевает гидролиз, в результате которого появляется гидроксид алюминия в форме гиббсита; в) между ОКН и СА происходит реакция с образованием углекислого кальция и Ca(OH)₂, находящегося в рентгеноаморфном состоянии. Взаимодействие между алюминатом кальция и ОКН протекает по следующей схеме:



Кроме того, происходит реакция гидратации алюмината кальция в водном растворе аммиака при 70—80°C:



В результате столь сложных фазовых превращений текстура катализаторов сильно изменяется: если исходные вещества обладают малоразвитой поверхностью и пористостью, то в результате взаимодействия СА с ОКН величина поверхности возрастает. Зависит она от содержания ОКН, степени взаимодействия между ОКН и СА, глубины гидратации и состава жидкой фазы.

Как видно из табл. 3.7, исходные СА и NiO (полученный прокаливанием ОКН при 450°C) характеризуются малоразвитой поверхностью. Механическая смесь исходных веществ обладает поверхностью несколько большей аддитивной величины, но значительно меньшей, чем у катализатора, полученного в присутствии воды, что указывает на значительное влияние гидратации на формирование поверхности [29].

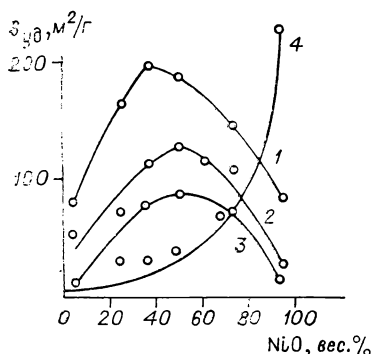


Рис. 3.9. Зависимость удельной поверхности никельалюмокальциевых катализаторов, прокаленных в течение 5 ч при различных температурах, от содержания закиси никеля [30].

1 — 400°C; 2 — 600°C; 3 — 800°C; 4 — непрокаленный, тренированный в вакууме при 150°C.

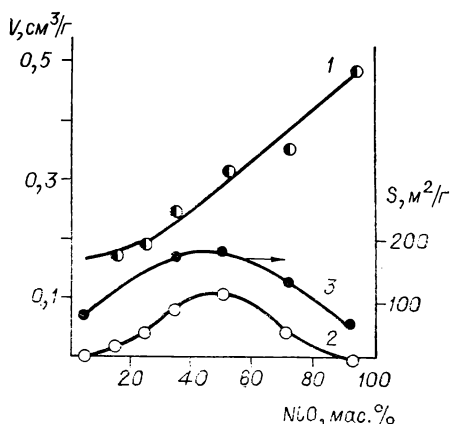


Рис. 3.10. Зависимость общего объема пор (1), объема узких пор ($r \leq 20 \text{ \AA}$) (2) и удельной поверхности (3) от состава никельалюмокальциевых катализаторов, прокаленных при 400°C [30].

Еще большее изменение величины поверхности наблюдается при введении в моноалюминат основного карбоната никеля в присутствии ионов аммония, образующих растворимый аммиакат и тем самым облегчающих взаимодействие его с алюминатом. Величина поверхности зависит от содержания никеля в продукте. Как видно из рис. 3.9, при увеличении содержания NiO величина поверхности восстановленных образцов вначале возрастает, проходит через четко выраженный максимум и затем снижается. Наибольшая величина поверхности достигается при содержании NiO, равном 40—60% [30]. Повышение температуры прокаливания обуславливает снижение величины поверхности образцов всех составов. Однако экстремальный характер этой зависимости во всех случаях сохраняется. Степень снижения зависит от режима прокаливания: предварительное прокаливание при 400°C повышает термическую устойчивость образцов (табл. 3.8).

Т а б л и ц а 3.8

Влияние предварительного прокаливания при 400°C на величину поверхности катализаторов после прокаливания при 900°C [30]

Содержание NiO, мас. %		5	35	50	70	95
Удельная поверхность после прокаливания, м²/г	5 ч при 900°C	11	24	35	36	5,3
	5 ч при 400°C +	15	55	96	74	12,5
	5 ч при 900°C					

Таблица 3.9

Влияние продолжительности обработки аммиачной водой на величину поверхности катализаторов [30]

Содержание NiO, мас. %		5	35	50	70	95
Удельная поверхность, м ² /г	Стандартная обработка	79	174	191	127	62
	Обработка NH ₄ OH в течение 45 сут	195	218	225	295	116

На величину поверхности катализатора значительное влияние оказывают также продолжительность обработки аммиачной водой и ее концентрация. Из табл. 3.9 видно, что увеличение продолжительности обработки до 45 сут существенно повышает величину поверхности. По мнению авторов [30], это обусловлено увеличением глубины гидратации моноалюмината кальция. Однако авторы предостерегают от слишком длительной обработки аммиачной водой, так как происходит частичное растворение активного компонента. Повышение концентрации аммиака способствует значительному увеличению дисперсности NiO и активности катализаторов (табл. 3.10).

Химический состав катализаторов оказывает большое влияние на пористую структуру оксидных и на величину поверхности восстановленных катализаторов: по мере увеличения содержания NiO общий объем пор монотонно возрастает (рис. 3.10, кривая 1). Объем тонких пор ($r \leq 20 \text{ \AA}$) достигает максимума при 50% NiO (кривая 2). Зависимость величины поверхности от состава симбатна изменению объема тонких пор (кривая 3).

Таблица 3.10

Влияние концентрации водного раствора аммиака на свойства катализаторов (по [32])

C_{NH_3} , об. %	Величина поверхности, м ² /г		Линейный размер кристаллитов NiO, \AA	$T_{\text{пр}}^*$, °C
	общая	NiO		
0	220	10	120—150	185
5	155	13	80—100	180
10	150	13	80—100	180
15	160	17	40—60	170
25	175	25	40—60	160

* $T_{\text{пр}}$ — показатель активности в реакции гидрирования CO: температура проскока, при которой содержание CO на выходе из реактора равно 10 ppm.

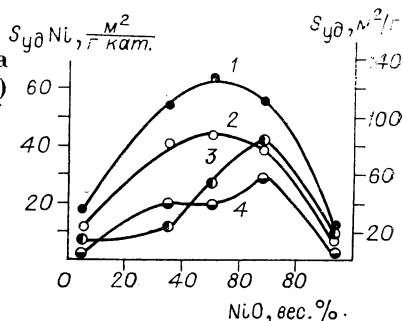


Рис. 3.11. Зависимость удельной поверхности (1, 2) и поверхности металлического никеля (3, 4) от содержания никеля в восстановленных при различных температурах никель-алюмокальциевых катализаторах [30].

1, 3 — 400°C; 2, 4 — 550°C.

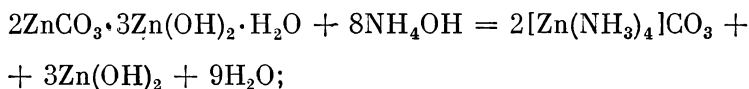
Восстановление катализаторов происходит в несколько стадий: в интервале 160—400°C восстанавливается свободный NiO, при более высоких температурах — связанный. Так как рентгенофазовый анализ не обнаружил присутствия ни твердых растворов CaO—NiO, ни шпинели, то для объяснения трудной восстанавливаемости никеля авторы [31] предположили, что ионы Ni²⁺ входят в цеолитоподобную структуру алюмината, замещая в ней ионы кальция.

При восстановлении никельалюмокальциевых катализаторов общая величина поверхности значительно снижается. Авторы [30] объясняют это блокированием пор кристаллитами металла. Величина поверхности металлического никеля, отнесенная к 1 г катализатора, максимальна при содержании ~ 70% NiO в катализаторе. Сдвиг положения максимума по сравнению с максимумом общей поверхности авторы объясняют тем, что в области 35—70% NiO размер кристаллитов никеля одинаков и потому величина поверхности металлического никеля с ростом его содержания возрастает (рис. 3.11).

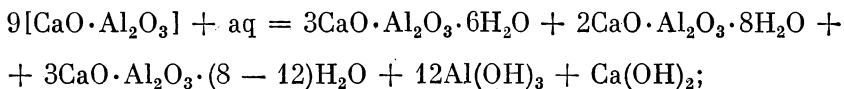
Аналогичному исследованию были подвергнуты бинарные системы оксид цинка — алюминат кальция, оксид цинка — диалюминат кальция и тройная система оксид цинка — алюминат кальция — оксид алюминия [33—35]. Катализаторы такого состава широко используются в химической промышленности. Исследуемые образцы готовили смешением ОКЦ с Al₂O₃ марки А-1 и моноалюминатом кальция CaO·Al₂O₃ в присутствии 25%-ного водного раствора аммиака при подогреве; смешение производилось в z-образном смесителе в течение 1 ч. Условия смешения были выбраны таким образом, чтобы за время перемешивания в максимальной степени успевала пройти гидратация алюминатов. Образцы прокаливали при 400 и 800°C в течение 5 ч.

Изучение химического состава и физических свойств образцов показало, что в процессе приготовления одновременно протекают следующие реакции:

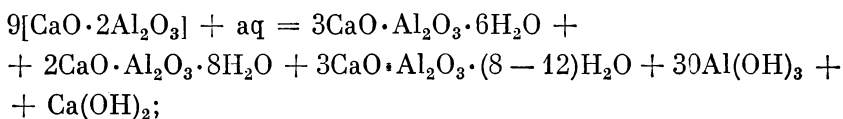
1) растворение ОКЦ с образованием аммиачного комплекса



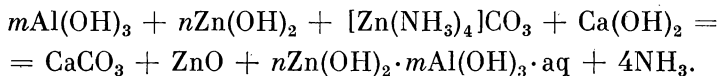
2) гидратация алюминатов кальция с образованием гидроалюминатов различного состава, гиббсита и Ca(OH)₂



в случае диалюмината



3) реакции взаимодействия между компонентами системы, в результате которых образуются кальцит, оксид цинка и гидроксоалюминат цинка (ГАЦ)



Максимальное количество ГАЦ образуется при содержании ОКЦ около 50—60%. При изменении последнего в ту или иную сторону количество ГАЦ уменьшается.

Прокаливание при 400°C обуславливает разложение гидроксоалюмината цинка с образованием оксида цинка и цинкалюминиевой шпинели. Избыточные гидроалюминаты кальция при данной температуре также разлагаются с образованием алюмината кальция состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{12}\text{A}_7)$, и на рентгенограммах появляются слабые линии, соответствующие этому соединению. Повышение температуры прокаливания до 800°C приводит к увеличению степени окристаллизованности цинкалюминиевой шпинели и C_{12}A_7 [33, 34].

Введение оксида цинка в состав алюмокальциевых комплексов значительно изменяет характер их пористой структуры: увеличение содержания ZnO в смеси обуславливает рост объема пор вследствие увеличения объема крупных пор с радиусами 200—1000 Å. Кроме того, в образцах имеются поры еще больших размеров, не определяемые по капиллярной конденсации. Объем тонких пор ($r < 50$ Å) и величина поверхности достигают максимума у образцов, содержащих 30—40% ZnO . По мнению авторов [35], неаддитивное изменение объема тонких пор при увеличении содержания оксида цинка обусловлено тонкопористой структурой продукта взаимодействия СА и ОКЦ. Другим следствием взаимодействия СА с ОКЦ является увеличение поверхности, имеющей небольшой максимум при эквимольных соотношениях реагентов. В случае катализаторов на основе SA_2 наблюдаются сходные зависимости, однако в отличие от образцов предыдущей серии максимум величины поверхности и объемов тонких пор не имеет места. С увеличением содержания Zn в катализаторе размер поверхности и объем тонких пор монотонно уменьшаются.

Исследование трехкомпонентных катализаторов, содержащих 50% Zn и переменные количества СА и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показало, что на кривых распределения объемов пор по радиусам имеются два максимума при $r \sim 15$ и 30—70 Å; по мере увеличения содержания Al_2O_3 объем пор с радиусом 15 Å, принадлежащих продуктам гидратации алюмината, уменьшается, а объем пор радиусом 30—70 Å, принадлежащих фазе Al_2O_3 , возрастает. Общий объем пор определяется объемом пор с радиусом 100 Å. Изменением соотношения между СА и Al_2O_3 можно в широких пределах варьировать соотношение тонких и широких пор.

При постоянном содержании ZnO , равном 50%, величина поверхности тройных систем колеблется в пределах 103—118 м²/г и практически не зависит от изменения соотношения между компонентами. Это обусловлено аддитивностью вкладов компонентов системы в суммарную величину поверхности, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии взаимодействия между $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цинк-алюмокальциевой системой. Расчетные величины поверхности образцов с различным соотношением компонентов близки к экспериментальным.

Таким образом, при получении катализаторов смешением в присутствии жидкой фазы, содержащей вещества, легко взаимодействующие с активным компонентом и образующие с ним растворимые соединения, скорость взаимодействия между компонентами значительно возрастает. Например, в случае системы $\text{OKH}(\text{OKЦ}) - \text{CA}(\text{CA}_2) - \text{NH}_4\text{OH}$ получается легко растворимый аммиачный комплекс никеля, который реагирует с носителем, образуя никель-алюмокальциевый комплекс. Возникающие после восстановления высокодисперсные кристаллики металлического никеля обуславливают появление высокой каталитической активности.

5. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

В предыдущих разделах мы рассмотрели влияние условий синтеза на свойства систем, полученных смешением сухих компонентов в присутствии жидкой фазы и подвергнутых тонкому измельчению. Результаты многочисленных работ различных авторов показали, что в смеси сухих порошкообразных веществ реакция протекает очень медленно и для получения заметного взаимодействия процесс надо осуществлять при высоких температурах. При введении в смесь жидкой фазы, особенно обладающей способностью растворять соединения активного компонента, процесс взаимодействия значительно облегчается: после прокаливания при умеренных температурах катализаторы обладают достаточной активностью. Аналогичное влияние оказывает интенсивная механическая обработка (механическая активация) смеси порошков исходных компонентов. Особенно большой интерес представляет совмещение обоих методов — одновременное использование интенсивной механической обработки и химического воздействия жидкой фазы, т. е. так называемый механохимический метод³.

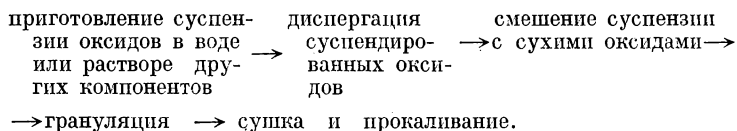
³ В работах В. В. Болдырева и его школы, изложенных в предыдущих разделах, термином «механохимический» обозначаются все явления, происходящие при тонком измельчении. Точнее было бы разграничить эти представления и термин «механохимический» принять только для случаев, когда имеет место одновременное воздействие на компоненты катализатора интенсивной механической обработки и жидкой фазы, содержащей часть компонентов в растворенном состоянии.

В основу механохимических методов получения катализаторных масс положены принципы физико-химической механики, состоящие в «использовании совместного действия физико-химических и механических факторов для регулирования и оптимизации гетерогенных технологических процессов, а также структурно-механических свойств дисперсных материалов и твердых тел различного рода» [36]. Согласно этим принципам важными этапами являются предельное разрушение массы на начальных стадиях приготовления и использование ПАВ, предотвращающих агломерацию дисперсных частиц. Принципы физико-химической механики в области приготовления катализаторов были развиты Широковым и Кирилловым с сотр. в ряде работ, на рассмотрении которых мы остановимся ниже.

Возможности использования механохимического метода наиболее подробно изучены на примерах среднетемпературного железохромового (СТК) и низкотемпературного (НТК-4) $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zn}-\text{Al}$ катализаторов конверсии оксида углерода и алюмоцинкового сорбента для очистки синтез-газа от соединений серы.

В промышленности железохромовый катализатор конверсии CO с водяным паром готовят осаждением углекислого железа карбонатом аммония из раствора сернокислой соли. Осадок промывают декантацией, фильтруют, сушат и прокаливают. Полученные оксиды железа смешивают с раствором хромового ангидрида и HNO_3 и гранулируют [24]. Недостатками метода являются образование стоков, которые необходимо обезвреживать или утилизировать, а также недостаточные прочность и каталитическая активность. Принятый в настоящее время метод приготовления катализатора НТК-4 включает гидратацию оксида цинка. Процесс гидратации в обычном реакторе с мешалкой протекает очень медленно, и для получения катализатора хорошего качества необходимо затрачивать на эту стадию 22—24 ч. При таком способе обработки получается грубодисперсная и нестабильная суспензия, она быстро расслаивается, что затрудняет ее дальнейшую переработку и в конечном счете ухудшает качество катализатора.

Механохимический метод получения оксидных катализаторов можно представить следующей схемой:



Исходными материалами для приготовления катализаторов и сорбентов являются сформированные оксиды, например $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , γ - или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Например, способ получения железохромового катализатора состоит в диспергировании $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в водном растворе хромовой кислоты как таковой или с добавкой поверхностно-активного вещества. После диспергации к суспензии добавляли $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученную пасту обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе, формовали на механическом прессе и прокаливали. Аналогичным

Таблица 3.11

Сравнительные данные по диспергирующему действию различного оборудования при оптимальном режиме работы и максимальной стабилизации суспензии 1,5 %-ным раствором КМЦ (по [45])

Объект исследования	Ультразвуковой диспергатор		Гомогенизатор		Коллоидная мельница	
	преимущественный радиус реальных частиц, мкм	размер первичных кристаллитов, мкм	преимущественный радиус реальных частиц, мкм	размер первичных кристаллитов, мкм	преимущественный радиус реальных частиц, мкм	размер первичных кристаллитов, мкм
ZnO M-1	6	0,98	4,5	0,6	3,5	0,44
Al ₂ O ₃ ГА-85	4,5	0,52	3,5	0,44	2,5	0,37

образом получали и другие объекты исследования [37—46]. В качестве ПАВ использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС) и ряд других, о которых будет сказано дальше. Диспергирование проводилось в лабораторном диспергаторе, бисерной и коллоидной мельницах и ультразвуковом диспергаторе УЗДН-4 с частотой 22 кГц [36—38]. Сопоставление диспергирующего действия лабораторного оборудования (табл. 3.11) показывает, что наибольшая степень измельчения достигается при использовании коллоидной мельницы [39, 43].

Исследованием кинетики диспергирования оксида цинка с помощью гомогенизатора установлено, что наиболее интенсивное диспергирование происходит в первые 2 мин, затем замедляется и через 10 мин прекращается. На эффективность диспергирования в присутствии КМЦ оказывают влияние следующие факторы: число оборотов фрезы гомогенизатора, концентрация суспензии и концентрация ПАВ в суспензии. Эксперименты, проведенные авторами [40], показали, что в случае суспензии ZnO при увеличении числа оборотов фрезы от 0 до 1000 максимальный размер частиц снижается от 160 до ~30 мкм и до ~10 мкм при 2000 об/мин. При дальнейшем увеличении числа оборотов максимальный размер частиц медленно уменьшается до ~8 мкм при 10 000 об/мин. Наибольшее разрушение частиц при использовании ультразвукового диспергатора наблюдается при частоте 15 кГц.

Большое влияние на эффективность диспергирования оказывает концентрация твердой фазы в суспензии. Опыты показали, что при увеличении концентрации ZnO в суспензии от 10 до 35 % максимальный размер частиц изменяется очень незначительно и составляет ~10—12 мкм. Однако при дальнейшем увеличении концентрации эффективность диспергации резко уменьшается, и при концентрации ZnO в суспензии ~60 % максимальная величина частиц оксида достигает ~80 мкм. Оптимальная концентрация ZnO в суспензии 35 %. На свойства суспензии оказывает влияние и концентрация ПАВ в растворе.

Исследование процессов, происходящих при получении железохромового катализатора, показало, что первой стадией процесса является сорбция CrO_4^{2-} оксидом железа. Количество сорбированных хромат-ионов не зависит от их концентрации в суспензии, но зависит от характера механической обработки: при обычном перемешивании оксида железа в растворе хромовой кислоты хемосорбируется $0,122 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$, а в результате применения диспергации с помощью гомогенизатора и бисерной мельницы сорбция возрастает до $0,25 \text{ г CrO}_4^{2-}/\text{г Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3.12). Сходные результаты получены при изучении сорбции хромовой кислоты на гидроксиде гидрагиллитной структуры, γ - и α -оксиде алюминия. Оказалось, что гидрагиллит не сорбирует хромат-ионов. Адсорбция на Al_2O_3 до достижения стационарного состояния протекает очень медленно и зависит от интенсивности перемешивания: с увеличением последней скорость сорбции возрастает. Так, при адсорбции без перемешивания стационарное состояние устанавливается в течение 18 ч, а при адсорбции в диспергаторе — в течение 10 мин [43].

Повышение хемосорбции хромат-ионов при диспергации может быть обусловлено разрушением первоначальных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющихся сростками мелких кристаллитов, и соответственным увеличением поверхности оксида, доступной для взаимодействия с CrO_4^{2-} . Степень разрушения зависит от условий диспергирования. Так, после диспергирования в течение 10 мин частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ величиной 200—300 мкм приобретают следующие размеры: после бисерной мельницы 8—10 мкм, после диспергатора 25—30 мкм и после ультразвукового поля 40 мкм [37].

Механохимическая обработка оказывает существенное влияние также на величину удельной поверхности образцов и ее термическое поведение. Так, с повышением температуры прокаливания Cu—Cr—Zn—Al катализаторов величина поверхности

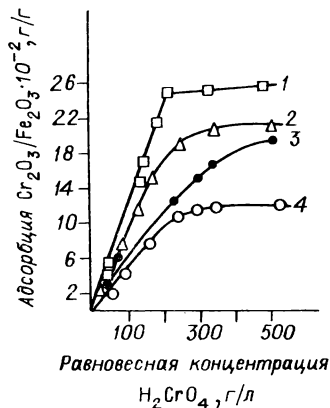


Рис. 3.12. Изотермы адсорбции $[\text{CrO}_4^{2-}]$ на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ после обработки [39].

1 — в бисерной мельнице; 2 — в ультразвуковом поле; 3 — в диспергаторе; 4 — при простом перемешивании.

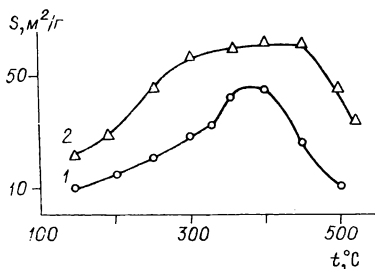


Рис. 3.13. Изменение удельной поверхности Cu—Cr—Zn—Al катализатора в зависимости от температуры прокаливания [44].

1 — образец, полученный обычным способом; 2 — подвергнутый механохимической обработке.

вначале возрастает, достигает максимума, а затем снижается. Максимальная величина поверхности составляет $\sim 65 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, полученного обычным способом (рис. 3.13, кривая I). График зависимости величины поверхности от температуры для образца, подвергнутого механохимической обработке, характеризуется наличием области постоянства величины поверхности, которой нет на кривой необработанного образца. Снижение величины поверхности происходит при более высоких температурах. Следовательно, механохимическая обработка позволяет получать катализаторы с более развитой и термостойкой поверхностью, чем обычный реактор с мешалкой [44].

Влияние механохимической обработки на адсорбционную способность не ограничивается только увеличением размера поверхности адсорбента, но воздействует и на удельную адсорбционную способность твердого тела. Так, в работе [44], в которой исследовалось влияние механохимической обработки на адсорбционные свойства гидроксида и оксида алюминия, показано, что диспергирование повышает как общую, так и удельную адсорбционную способность всех сортов оксида алюминия. Частично это повышение обусловлено увеличением размера поверхности. Однако объяснить механохимический эффект только увеличением размера поверхности нельзя. Как видно из данных последней графы табл. 3.12, от 30 до 40% этого прироста надо отнести за счет механической активации поверхности. По мнению авторов [44], это можно объяснить появлением дополнительных центров хемосорбции ионов меди вследствие разрыва связей $\text{Al}-\text{O}$. Авторы [38] считают, что интенсивная механическая обработка суспензий, позволяющая разрушать значительную часть первоначальных частиц до более мелких, приближает систему по свойствам к соосажденным катализаторам. Механохимическая обработка оказывает большое влияние также на общую пористость, прочность и реологические свойства оксида цинка, используемого для получения серопоглотителя [46].

Т а б л и ц а 3.12

Хемосорбция ионов Cu^{2+} на гидроксиде и различных образцах оксида алюминия (по [45])

Адсорбент	Хемосорбция Cu^{2+}				Механохимический эффект, %		
	при перемешивании		при диспергировании (скорость вращения фрезы 10 000 об/мин)		общий	за счет увеличения поверхности	за счет механической активации
	мг/г	мг/м ²	мг/г	мг/м ²			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (А-1)	32,4	0,29	46,2	0,26	43	32	11
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ («чистый»)	53,2	0,66	65,8	0,70	32	23	9
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГА-85)	23,2	0,77	34,8	0,94	60	23	27
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (технический)	20,9	2,96	30,5	3,39	46	28	18

Таблица 3.13

Влияние механохимической обработки на активность катализаторов в реакции конверсии оксида углерода (по [38])

Температура, °С	Степень превращения СО при объемной скорости 2000 ч ⁻¹ , %		
	Промышлен- ный катали- затор	Суспензия диспергирована с применением	
		дисперга- тора	бисерной мельницы
325	28,6	52,5	46,1
350	55,5	66,0	66,0
375	76,9	81,5	85,1
400	88,2	90,1	92,1

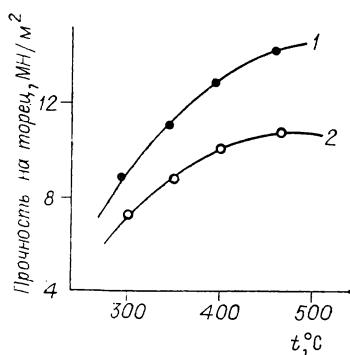


Рис. 3.14. Влияние температуры прокаливания на механическую прочность катализатора 482, полученного по механохимической (1) и промышленной (2) технологии. Время прокаливания 6 ч [38].

Другим следствием повышения дисперсности элементов структуры исходных оксидов является повышение прочности катализаторов. Как видно из рис. 3.14, при увеличении температуры прокаливания железохромовых катализаторов прочность их возрастает. При этом прочность образца, полученного механохимическим методом, во всем интервале температур существенно выше прочности образца, полученного по промышленной технологии. Так, после прокаливания при 400°С прочность образца, полученного по промышленной методике, составляет всего $\sim 9,0$ МН/м², а полученного по механохимической технологии $\sim 12,5$ МН/м² (см. рис. 3.14).

Существенное влияние оказывает механохимическая обработка на каталитическую активность: образцы, полученные с использованием механохимической обработки, более активны, чем промышленные, особенно при низкой температуре [38] (табл. 3.13). Еще больший эффект наблюдается при механохимической обработке в присутствии поверхностно-активных веществ. Так же, как и в предыдущем случае, механохимическая обработка может оказывать влияние на следующие свойства исследуемых систем: размер частиц и величину поверхности исходных веществ, реологические свойства суспензий и пористую структуру, на каталитические и сорбционные свойства. В свою очередь, дисперсность исходных материалов может оказывать существенное влияние на скорость взаимодействия между компонентами и, следовательно, фазовый состав композиции.

Важной стадией процесса получения синтез-газа является очистка его от соединений серы. Для этой цели используют в числе прочих и алюмоцинковый серопоглотитель, который обычно готовят смешением водных суспензий оксидов алюминия и цинка, их гидратацией в течение длительного времени с последующей сушкой, формовкой и прокаливанием. С целью интенсификации процесса, улуч-

Влияние способа обработки на свойства водных суспензий оксидов цинка и алюминия (по [45])

Способ обработки суспензии	Время обработки, мин	Система $ZnO-H_2O$			Система $Al_2O_3-H_2O$		
		Максимальный размер частиц, мкм	Вязкость, Н·с/м ²	Скорость седиментации, мм/мин	Максимальный размер частиц, мкм	Вязкость, Н·с/м ²	Скорость седиментации, мм/мин
Исходная суспензия	—	150	0,740	4,2	30	0,04	6,0
Реактор с мешалкой	1300	80	0,480	3,4	—	—	—
Гомогенизатор без ПАВ	10	30	0,400	3,6	20	0,02	4,0
Гомогенизатор в присутствии ПВС	10	5	0,50	0,9	5	0,005	1,4
Гомогенизатор в присутствии КМЦ	10	5	0,130	0,6	5	0,008	0,9
Гомогенизатор в присутствии ТЭА	10	5—10	0,170	0,7	5	0,007	2,2

шения физических свойств готового продукта и реологии полупродуктов было исследовано влияние механохимической обработки в присутствии ПАВ на свойства исходных оксидов и их водных суспензий [39, 40, 42, 46]. В качестве ПАВ применяли этилендиамин (ЭДА), триэтаноламин (ТЭА), поливиниловый спирт (ПВС), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и др.

Из табл. 3.14 видно, что исходная суспензия оксидов цинка и алюминия характеризуется высокими значениями вязкости и скорости седиментации, максимальный размер частиц составляет 150 мкм для ZnO и 30 мкм для Al_2O_3 . Длительная обработка в реакторе с мешалкой снижает максимальный размер частиц и вязкость почти в 2 раза, однако они все еще остаются очень большими. Десятиминутная обработка в гомогенизаторе даже без добавки ПАВ позволяет снизить размер частиц оксида цинка в 5 раз по сравнению с начальным. Введение в суспензию оксидов поверхностно-активных веществ обуславливает резкое снижение всех показателей. Однако при этом наблюдается некоторая избирательность: ПВС наиболее эффективен в отношении снижения вязкости, а КМЦ — в отношении уменьшения скорости седиментации. Влияние механохимической обработки на свойства систем в случае суспензии ZnO значительно выше, чем в случае суспензий Al_2O_3 . Это обусловлено различием во вторичной структуре этих оксидов.

Еще более эффективным оказался метод обработки суспензии ZnO в поле ультразвуковых колебаний с частотой 15 кГц. В отсутствие ПАВ максимальный размер частиц составляет 10 мкм, а средний — 2,2 мкм. В присутствии ПВС или КМЦ максимальный размер частиц снижается до 5 мкм, средний — до 1,0—1,3 мкм.

Эффективным методом диспергирования является коллоидная мельница. Авторы [39, 45] использовали непрерывно действующую коллоидную мельницу, скорость вращения которой достигала

Таблица 3.15

Изменение максимального размера частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после диспергации в коллоидной мельнице (по [39]), мкм

Число циклов	Системы	
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—КМЦ}$
0	30	30
3	10	5
5	3	1

12000 об/мин. Как видно из табл. 3.15 увеличение интенсивности истирания приводит к значительному уменьшению размера частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем в присутствии ПАВ измельчение более эффективно.

В результате дробления первичных кристаллов происходит увеличение размера поверхности, зависящее от природы ПАВ (поверхность исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 140 м²/г [39]).

ПАВ	ЭДА	ТЭА	ПВС
Величина поверхности, м ² /г	220	230	300

Увеличение размера поверхности в результате механохимической обработки установлено и для оксида цинка. Так, в работе [42] удельная поверхность исходного ZnO составляла 12 м²/г. После диспергирования с помощью быстроходного гомогенизатора в чистой воде величина поверхности снижалась до 8 м²/г вследствие срастания частиц. Напротив, диспергирование в растворах, содержащих ПАВ, позволяет повышать размер поверхности до 15—17 м²/г. Изучение влияния концентрации ПАВ в дисперсионной среде (рис. 3.15) свидетельствует, что введение малых количеств КМЦ или ПВС обуслов-

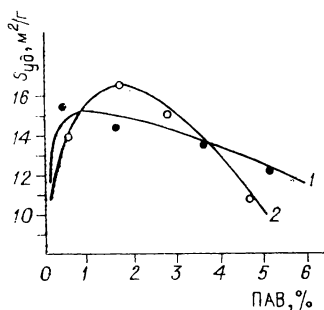


Рис. 3.15. Зависимость величины поверхности поглоителя на основе оксида цинка от концентрации ПАВ в дисперсионной среде при диспергировании [42].

1 — ПВС; 2 — КМЦ.

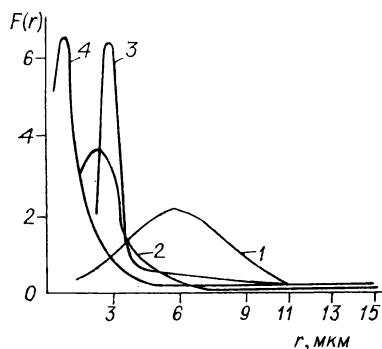


Рис. 3.16. Функции распределения частиц водной суспензии ZnO и Al_2O_3 по размерам [40]. 1 — ZnO, диспергированная без добавок; 2 — ZnO, диспергированная в присутствии 0,3% ПВС; 3 — Al_2O_3 , диспергированная без добавок; 4 — Al_2O_3 , диспергированная в присутствии 0,3% ПВС.

ливаает резкое увеличение размера поверхности. В интервале концентраций ПАВ от 0,5 до 3% изменение величины поверхности невелико, при введении большего количества ПАВ величина поверхности постепенно снижается [42].

Введение в водную суспензию ZnO поверхностно-активных веществ в количестве 2—3% (от ZnO) повышает прочность высушенных гранул от 50 до 135 кг/см². Однако после прокаливания при 440°C прочность сильно снижается: от 130—135 до 60—70 и 40—45 кг/см² при содержании ПАВ 1,5 и 3% соответственно. Авторы [42] считают оптимальной добавку ПАВ в количестве 1,0—1,5%.

Введение ПАВ оказывает существенное влияние на пластическую прочность формовочных масс. С увеличением содержания КМЦ пластическая прочность массы возрастает, позволяя повышать ее влажность при формовке. В свою очередь, повышение влажности пасты приводит к повышению пористости готового продукта [1]. Увеличение пластической прочности при введении КМЦ авторы [42] объясняют сильным взаимодействием между молекулами КМЦ и частичным связыванием молекул воды гидрофильными группами поверхностно-активного вещества.

По-видимому, наблюдаемые явления обусловлены также изменением гранулометрического состава частиц оксидов в суспензии. Гистограммы (рис. 3.16) показывают, что суспензия оксида цинка, диспергированная без введения ПАВ, весьма полидисперсна: в ней наряду с малыми частицами находятся и их сродки различных размеров. Введение ПАВ сдвигает максимум дифференциальной кривой в сторону меньших размеров. Кроме того, при увеличении содержания ПАВ от $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ г ПВС/л высота максимума увеличивается, что указывает на увеличение количества частиц с малым радиусом.

Механохимическая обработка водных суспензий оксидов, особенно в присутствии ПАВ, обуславливает изменение не только физических свойств системы, но также сорбционных и каталитических свойств конечного продукта. Так, приготовленный по механохимической технологии серопоглотитель на основе оксида цинка оказался активнее и прочнее стандартного.

Существенного улучшения качества удалось также достигнуть благодаря использованию механохимической обработки в присутствии малых добавок ПАВ при приготовлении железохромового катализатора конверсии СО (СТК-1-5). По мнению авторов [39], катализатор хорошо работает даже при объемной скорости 5000 ч⁻¹, в то время как промышленный катализатор может эксплуатироваться только при объемной скорости 2500 ч⁻¹ (табл. 3.16).

Введение ПАВ в цинкхроммедную катализаторную массу, подвергаемую механохимической обработке, обуславливает увеличение размера поверхности по сравнению с образцами, обработанными в отсутствие ПАВ, и очень сильное — по сравнению с промышленным катализатором; кроме того, увеличивается термостойкость катализаторов [39]. Использование механохимической технологии при приготовлении катализаторов этого рода позволило существенно повы-

Таблица 3.16

Сравнение свойств образцов катализатора СТК-1-5, полученных обычным и механохимическим методами (по [39])

Катализатор	Насыпной вес, кг/л	Прочность, кг/мм	$S_{уд}$, м ² /г	Степень превращения при объемной скорости, ч ⁻¹				
				2500	3000	5000	7000	10000
Промышленный	1,18	1,2	27	77,3	62,2	50,8	33,2	26,6
Опытный	1,0	1,2	55	92,3	89,9	70,6	56,2	36,8

Примечание. Состав катализатора; 93% Fe₂O₃+7% Cr₂O₃.

сильно их прочность и активность в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром, особенно при низких температурах (табл. 3.17). Во всех случаях значительно улучшились физические и каталитические свойства образцов, особенно если обработка производилась в присутствии поверхностно-активных веществ. Наилучшие результаты для этого катализатора получены при обработке ультразвуком. Автор считает, что улучшение качества катализаторов, получаемых механохимической обработкой, по сравнению с промышленными обусловлено более тесным соприкосновением частиц компонентов катализаторов, в результате чего скорость взаимодействия между компонентами смеси сильно возрастает.

Таблица 3.17

Физико-химические и каталитические свойства цинкхроммедных образцов, полученных в условиях механохимической обработки и промышленным методом (по [45])

Условия приготовления	$S_{уд}$, м ² /г	Общая пористость, %	Средний радиус пор, Å	Механическая прочность по торцу, МН м ⁻²	Активность катализаторов			
					Остаточное содержание СО на выходе, %		Степень превращения, %	
					200°C	240°C	200°C	240°C
Промышленный катализатор НТК-4	45	33,0	61	17,0	1,0	0,4	94,4	97,8
Обработка в гомогенизаторе без добавок ПАВ	55	37,0	48	20,0	0,4	0,3	97,8	98,3
То же с добавкой ПАВ	65	45,0	55	30,0	0,3	0,2	98,3	98,9
Обработка в коллоидной мельнице с добавкой ПАВ	65	39,0	44	24,0	0,2	0,1	98,9	99,4
Обработка ультразвуком с добавкой ПАВ	85	40,0	36	26,0	0,1	0,05	99,4	99,7
То же без добавок ПАВ	75	39,0	36	21,0	0,35	0,25	98,1	98,6

6. СМЕШЕНИЕ ТОНКОМОЛОТОГО НОСИТЕЛЯ СО СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ ГИДРОКСИДОМ

В предыдущем изложении мы рассматривали способы получения оксидных систем смешением сформированных оксидов или гидроксидов как в сухом состоянии, так и в присутствии жидкой фазы. Основным требованием, предъявляемым к этим системам, было достаточно быстрое и полное взаимодействие между компонентами с образованием желаемого соединения. Однако взаимодействие между компонентами необходимо далеко не во всех случаях, а во многих даже нежелательно. Так, известно, что при нанесении соединений двухвалентных и других металлов на оксид алюминия или силикагель между ними происходит взаимодействие с образованием каталитически малоактивных силикатов или алюминатов. Этого можно избежать, используя в качестве носителя химически инертные системы, например α - Al_2O_3 , шпинели и т. п., и смешивая их со свежесаждаемым гидрогелем активного компонента. Осаждение гидрогеля целесообразно производить непосредственно на суспендированный носитель. Достоинствами метода являются возможность в широких пределах варьировать соотношение между компонентами, низкая степень связывания и развитая поверхность активного компонента. В качестве примера приведем систему на основе оксидов Co и Cu и носителей на основе Al_2O_3 .

В работах [47, 48] исследовали влияние природы носителя на активность оксидных медных и кобальтовых катализаторов в реакции глубокого окисления бутана. Для приготовления катализатора предварительно прокаленный и тонкоизмолотый носитель суспендировали в дистиллированной воде и интенсивно перемешивали. К нагретой смеси одновременно приливали водные растворы азотнокислых солей и аммиака, поддерживая постоянными pH и температуру. Полученные осадки подвергали старению, промывали, сушили и прокаливали при 500°C . В качестве носителей использовали алюмомагниевые, алюмоциркониевые и алюмокремниевые системы. Для сравнения таким же образом были получены катализаторы на основе γ - Al_2O_3 .

Исследование каталитических свойств показало, что при 250°C реакция полного окисления бутана на кобальтовых катализаторах протекает в кинетической области, при более высоких температурах — в диффузионной. Энергия активации реакции в кинетической области составляет 108,9—117,3 кДж/моль. Медьсодержащие катализаторы значительно менее активны, чем кобальтовые, и при температуре испытания $<350^\circ\text{C}$ реакция протекает в кинетической области.

Исследованием фазового состава полученных катализаторов установлено, что образцы, полученные осаждением гидроксидов на γ - Al_2O_3 или пропиткой, представляют собой смесь Co_3O_4 (или CuO) и γ - Al_2O_3 . Однако рентгенофазовый анализ показал, что параметры решетки γ - Al_2O_3 в этой смеси отличаются от параметров чистого оксида алюминия. Это указывает на внедрение некоторого количества

ионов металла в решетку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается изменением соотношения интенсивности линий, характеризующим изменение распределения катионов в шпинельной структуре. Особенно показательным является изменение восстанавливаемости: чистые Co_3O_4 или CuO без носителя восстанавливаются на 80%, дальнейшее восстановление тормозится пленкой металла. Снижение степени восстановления образцов по сравнению с чистыми оксидами указывает на взаимодействие между активным компонентом и носителем. При использовании в качестве носителя алюмомagneзистой шпинели взаимодействие между компонентами смеси существенно ниже, особенно для образцов, полученных осаждением на носитель эквимольного состава. При других соотношениях между MgO и Al_2O_3 , когда носитель включает избыточное количество непрореагировавших оксидов, степень связывания возрастает, что обусловлено образованием твердых растворов между активным оксидом и несвязанным компонентом носителя (табл. 3.18).

Аналогичная, хотя и несколько менее четкая картина наблюдается и в случае систем на основе оксида меди. Различия между катализаторами на основе оксидов кобальта и меди, по-видимому, обусловлены различной прочностью твердых растворов этих оксидов с носителем: комплексы, образующиеся между шпинелью и оксидом

Т а б л и ц а 3.18

Состав и свойства бинарных систем (по [47, 48])

Состав носителя мол. доли	Содержание активного оксида, %	Рентгенографические параметры			Степень восста- новления, %	Количество активного оксида, абс. %
		Фазовый состав	Параметры решетки, А			
			носи- теля	ката- лиза- тора		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32,6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$	7,9	7,912; 8,082	22	9,0
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1 : 9	25,6	Дефектная шпин- нель, Co_3O_4	7,94	7,963; 8,083	22	7,0
1 : 1	25,1	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	8,09	8,089	48	15,0
9 : 1	25,0	$\text{MgO}, \text{MgAl}_2\text{O}_4,$ Co_3O_4	4,21; 8,10	8,103	30	9,4
Co_3O_4	100	Co_3O_4	8,084	8,084	80	100
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	28,1	Дефектная шпин- нель, CuO	7,90	7,95	77	18,0
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1 : 9	24,9	Дефектная шпин- нель, CuO	7,94	7,98	80	20
1 : 1	27,3	Шпинель, CuO	8,09	8,08	82	24
9 : 1	30,6	Дефектная шпин- нель, CuO	—	—	71	7
CuO	100	CuO	—	—	80	100

Дефектная шпинель — $\text{Mg}_{0,16}\text{Al}_{2,56}\square_{0,28}\text{O}_4$.

Т а б л и ц а 3.19

Изменение свойств кобальтсодержащих образцов от природы и состава носителя (по [47, 48])

Состав носителя, мол. доли	Содержа- ние Co_3O_4 , вес. %	$S_{\text{общ'}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	γ , $\text{г}/\text{см}^3$	$W_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ при 250°C и $X=60\%$	
				молек. $\cdot 10^{17}$ с.г. кат.	молек. $\cdot 10^{17}$ с.г. акт. комп.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32,6	180	0,53	0,81	2,47
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$					
1 : 9	25,6	260	0,62	0,94	3,68
1 : 1	25,1	210	0,72	1,18	4,70
9 : 1	25,0	210	0,76	0,13	0,54
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$					
1 : 9	26,2	220	0,57	0,78	2,96
1 : 1	21,7	100	0,95	1,24	5,70
9 : 1	23,0	50	1,05	0,22	0,94
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$					
1 : 9	26,6	270	0,79	1,02	3,84
1 : 1	26,4	230	0,63	1,21	4,57
9 : 1	29,0	400	0,53	0,13	0,46

П р и м е ч а н и е. Условия осаждения: рН 7, 70°C , осадитель — раствор аммиака.

меди, менее прочны, чем кобальтовые, и при прокаливании разлагаются.

Влияние природы и состава носителя на свойства кобальтсодержащих катализаторов можно видеть из данных табл. 3.19. Наиболее активными в реакции глубокого окисления бутана являются катализаторы на основе носителей с отношением $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Si}$. Образцы, полученные на носителях с отношением $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$, несколько менее активны, особенно если рассматривать активность, отнесенную на 1 г активного компонента. Образцы, полученные осаждением на носитель с отношением $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, значительно менее активны. Сопоставление данных, приведенных в табл. 3.18 и 3.19, показывает, что активность катализаторов в основном зависит от отношения $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, природа Me_xO_y не оказывает существенного влияния на активность кобальтсодержащих катализаторов.

Сопоставление результатов исследования оксидных медь- и кобальтсодержащих катализаторов (табл. 3.20) дает возможность сделать ряд выводов: 1) осаждение гидроксида на сформированную шпинель позволяет существенно повысить дисперсность активного компонента: так, величина поверхности Co_3O_4 , полученного термическим разложением гидроксида, составляет $16 \text{ м}^2/\text{г}$, а при осаждении на шпи-

Влияние содержания активного компонента на свойства медь- и кобальтсодержащих образцов на алюмомагниево-шпинели (по [47, 48])

Содержание $\text{Me}_{x y}$, вес. %	$S_{\text{общ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Восстановление H_2 при 230°C				$W_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ при 250°C и $X=60\%$		
		Степень восстановления, %	Количество свободного $\text{Me}_{x y}$, абс. %	$S_{\text{Me}_{x y}}$, м^2 на		молек. $\cdot 10^{17}$ с-г кат.	молек. $\cdot 10^{17}$ с- м^2 $\text{Me}_{x y}$	
				1 г оксида $\text{Me}_{x y}$	1 г катализатора			

Катализаторы на основе Co_3O_4

23,0	160	43	13,1	51	5,6	0,81	0,14
31,6	150	48	19,0	44	8,3	1,07	0,13
48,5	120	50	30,3	44	13,0	1,61	0,12
55,6	70	53	36,6	48,5	18,0	2,63	0,14
74,2	60	63	58,2	50	31,0	4,46	0,14
100	16	80	100	16	16,0	2,31	0,14

Катализаторы на основе CuO

21,9	180	81	8	16,1	3,53	0,025	0,007
30,5	160	78	14	14,1	4,0	0,027	0,007
43,0	140	86	25	16,5	7,10	0,062	0,009
57,1	60	79	43	15,2	8,66	0,06	0,007
71,1	87	76	—	32,2	22,9	0,2	0,0062
86,5	56	80	—	35,0	30,2	0,23	0,0066
100,0	2,5	80	100	2,5	2,5	0,021	0,0084

нель достигает 44—51 $\text{м}^2/\text{г}$; еще резче это различие у медьсодержащих катализаторов — величина поверхности возрастает в 14 раз; 2) в большинстве случаев дисперсность активного компонента не зависит от его содержания в катализаторе, и это дает возможность в широких пределах варьировать состав катализатора; 3) удельная активность как одного, так и другого типа катализаторов в пределах точности эксперимента постоянна, поэтому общая активность пропорциональна поверхности активного компонента.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе мы рассмотрели методы получения катализаторов смешением исходных веществ. При смешении сухих порошков взаимодействие между компонентами в первые минуты протекает быстро. Однако вскоре процесс замедляется вследствие того, что на внешней поверхности исходных веществ (или только одного из них) образуется слой продукта реакции и скорость процесса взаимодействия определяется уже диффузией компонентов через этот слой. Для повышения скорости реакции необходимо увеличить скорость диффузии. Это можно осуществить повышением температуры прокаливания смеси. Однако при высоких температурах одновременно с

увеличением степени взаимодействия между компонентами смеси происходит спекание, уменьшение дисперсности и пористости. Поэтому правильное использовать: а) тонкое измельчение твердых частиц компонентов системы; б) проведение реакции в присутствии жидкой фазы; в) комбинацию обоих методов.

Увеличение скорости реакции под влиянием тонкого измельчения может быть обусловлено несколькими причинами: а) увеличением удельной активности, т. е. активности единицы поверхности активного компонента системы, в отношении реакции взаимодействия и растворимости; б) увеличением размера реакционной поверхности и числа контактов между частицами вследствие их измельчения; в) обновлением реакционной поверхности в результате скалывания с нее образовавшегося слоя продуктов реакции; г) образованием высокореакционноспособных, подвижных, низкомолекулярных фрагментов.

Повышение удельной реакционной активности поверхности при истирании возможно вследствие нарушения структуры поверхностного слоя. Так, известно, что при тонком измельчении кварца происходит его аморфизация, сопровождающаяся повышением удельной адсорбционной способности. Это изменение может быть вызвано местным повышением температуры и давления. Согласно расчетам повышение температуры может достигать $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, а давления — 500 МН/м^2 . Кроме того, механическая обработка твердых частиц влияет на их электрические свойства, эмиссию электронов и др. Однако, по-видимому, продолжительность таких подъемов температуры и давления недостаточна для того, чтобы существенно повлиять на реакционную способность компонентов системы. Поэтому повышение активности материалов при тонком измельчении скорее всего обусловлено увеличением реакционной поверхности вследствие как измельчения частиц, так и нарушения целостности слоев продуктов реакции, затрудняющих диффузию реагентов и тем самым замедляющих реакцию взаимодействия. Следует, однако, учитывать, что максимальное измельчение достигается лишь в определенных условиях: при высокой мощности размольного оборудования и некоторой оптимальной продолжительности размола. При слишком длительной механической обработке происходит образование крупных, очень плотных частиц, при этом дисперсность, величина поверхности и глубина взаимодействия снижаются.

Недостатком метода смешения являются высокие энергетические затраты на размол, поэтому добиваться измельчения частиц до размера менее 5 мкм нерентабельно. Использование крупных частиц (более 10 мкм) нецелесообразно, так как приводит к появлению микро- и макронеоднородностей в катализаторной массе, вследствие чего ухудшаются условия взаимодействия между компонентами и снижается удельная каталитическая активность, а также формуемость катализаторных паст и прочность получаемых катализаторов.

Более эффективным способом синтеза катализаторов методом смешения исходных веществ является введение одного или более компонентов системы в растворенном состоянии. В этом случае в течение

приемлемого времени удастся осуществить достаточно полное взаимодействие между компонентами, получая удовлетворительные каталитические и другие свойства. Возрастание скорости реакции обусловлено в основном увеличением площади взаимодействия между компонентами вследствие того, что молекулам покрывающего вещества, находящимся в растворенном состоянии, доступна вся поверхность покрываемого компонента. Кроме того, и коэффициент диффузии зачастую выше.

Наиболее перспективным представляется механохимический метод, в котором тонкий размол совмещается с воздействием реакционноспособной жидкой фазы и поверхностно-активных веществ. В основу метода положены принципы физико-химической механики, согласно которым для производства высокодисперсных и прочных твердых тел с заданными свойствами необходимо использовать тонкодисперсное сырье, получаемое в присутствии поверхностно-активных веществ, и смешение компонентов проводить с помощью интенсивных механических или вибрационных воздействий, обуславливающих полную гомогенизацию системы и снятие внутренних напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 380 с.
2. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965.
3. Кононюк И. Ф. Модели реакций твердофазного синтеза в смесях порошков. — В кн.: Гетерогенные химические реакции и реакционная способность. Минск: Наука и техника, 1975, с. 93—115.
4. Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В. Некоторые вопросы моделирования структуры катализаторов, носителей и адсорбентов. — В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск: изд. Ин-та катализа, 1976, с. 60—77.
5. 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.
6. Гордеев С. Я., Бровиков В. Н., Михеев Н. В. Взаимосвязь «предыстории» компонентов с интенсивностью их пирохимического взаимодействия. — Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1974, вып. 17, с. 94—97.
7. Верещагин В. И., Зелинский Ю. И., Погребенков В. М. Условия низкотемпературного синтеза $MgAl_2O_4$ из окислов. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 5, с. 964—970.
8. Кайнарский И. С., Сидоров Н. А. Влияние дисперсности и активности твердых фаз на кинетику твердофазной реакции. — ЖПХ, 1956, т. 29, № 12, с. 1785—1792.
9. Гордеева С. С., Гордеев С. Я., Бровиков В. П. Влияние размеров зерен реагентов на кинетику их гетерогенного взаимодействия. — В кн.: Вопросы кинетики и катализа. (Межвузовский сборник). Иваново, 1976, с. 25—29.
10. Гордеев С. Я. Влияние гранулометрии компонентов на кинетику их взаимодействия в изотермических условиях. — Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1974, вып. 17, с. 90—93.
11. Гинстлинг А. М., Фрадкина Т. П. Исследование кинетики реакций в смесях твердых веществ. Сообщение 1. — ЖПХ, 1952, т. 25, № 11, с. 1134—1142.
12. Гинстлинг А. М., Фрадкина Т. П. Исследование кинетики реакций в смесях твердых веществ. Сообщение 2. — ЖПХ, 1952, т. 25, № 12, с. 1268—1276.

13. Ерофеев Б. В., Кутанов И. П., Ермоленко Е. Н., Герасимова Л. В. Исследование пористой структуры и образования шпинелей в системах $\text{Al}(\text{OH})_3$ — NiO и $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$.— Вестн АН БССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 5—9.
14. Гордеев С. Я., Бровиков В. Н. Влияние механического уплотнения и газовой среды на кинетику твердофазного синтеза окисных соединений.— В кн.: Вопросы кинетики и катализа. (Межвузовский сборник). Иваново, 1976, с. 22—25.
15. Иванова А. С., Дзисько В. А., Кетчик С. В. Влияние способа получения твердых фаз в системе MgO — Al_2O_3 — H_2O на их свойства.— ЖНХ, 1980, т. 25, № 9, с. 2330—2335.
16. Андрианов М. М., Бакунов В. С., Полубояринов Д. Н. Исследование твердофазного синтеза алюмомагнезиальной шпинели путем измерения объемных изменений при обжиге керамики. — В кн.: Химия и технология силикатов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 87. М., 1975, с. 126—130.
17. Болдырев В. И., Молчанов В. И., Аввакумов Е. Г. Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 5—22.
18. Ходаков Г. С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел.— Успехи химии, 1963, т. 32, № 7, с. 860—881.
19. Аввакумов Е. Г., Болдырев В. В., Кособудский И. Д. Механическая активация твердофазных реакций. Сообщение 1. О взаимодействии пирита с железом.— Изв. СО АН СССР, 1972, № 9. Сер. хим. наук, вып. 4, с. 45—50.
20. Бутягин П. Ю., Аввакумов Е. Г., Стругова Л. И., Колбанов И. В. О механизме реакции механохимического восстановления двуокси олова кремнием.— ЖФХ, 1974, т. 48, № 12, с. 3009—3012.
21. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Механохимия твердых неорганических веществ.— Успехи химии, 1971, т. 40, № 10, с. 1835—1856.
22. Аввакумов Е. Г., Дьяков В. Е., Стругова Л. И. и др. Механическая активация твердофазных реакций. Сообщение 4. Твердофазное восстановление касситерита.— Изв. СО АН СССР, 1974, № 2. Сер. хим. наук, вып. 1, с. 26—28.
23. Болдырев В. В. Механохимия неорганических веществ.— Изв. СО АН СССР, 1978, № 14. Сер. хим. наук, вып. 6, с. 3—11.
24. Мухлёнов И. П. Технология катализаторов. 2-е изд. Л.: Химия, 1979, с. 102—206.
25. Горошко О. Н., Гернет Д. В., Русов М. Т. и др. Генезис пористой структуры цинкхромового катализатора.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 5. Киев: Наукова думка, 1969, с. 108—118.
26. Горошко О. Н., Гернет Д. В., Русов М. Т. Влияние топохимического процесса образования тонких пор в цинкхромовом катализаторе синтеза метанола.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 6. Киев: Наукова думка, 1970, с. 125—132.
27. Березина Ю. И., Параскевопуло К. В., Голицына Т. В. и др. Бессточный способ приготовления никельалюмохромового катализатора тонкой очистки газа.— Хим. пром-сть, 1975, № 7, с. 521—522.
28. Борисова М. С., Дзисько В. А., Симонова Л. Г. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. V. Дисперсность никельалюминиевых и никельалюмохромовых катализаторов, полученных совместным осаждением содой.— Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 2, с. 488—496.
29. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Алексеев А. М. и др. Характер изменения удельной поверхности в процессе формирования никельалюмокальциевых катализаторов.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, т. 13, № 11, с. 1644—1645.
30. Голосман Е. З., Клячко-Гурвич А. Л., Якерсон В. И. и др. Формирование текстуры никельалюмокальциевых катализаторов.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 4, с. 1036—1041.
31. Якерсон В. И., Голосман Е. З. Механизм формирования катализаторов на основе алюминатов кальция.— Теор. и эксперим. химия, 1975, т. 11, № 2, с. 188—192.

32. Ефремов В. Н. Разработка и исследование катализаторов для получения и очистки азотоводородных смесей. Автореф. канд. дис. М.: ГИАП, 1980, с. 10.
33. Артамонов В. И., Мамаева И. А., Боевская Е. А. и др. Изучение фазовых превращений в системе окись цинка — алюминат кальция. — ЖНХ, 1978, т. 23, № 4, с. 903—908.
34. Лафер Л. И., Голосман Е. З., Артамонов В. И. и др. ИК-спектры катализаторов и адсорбированных молекул. Сообщение 24. Формирование цинкалюмокальциевых катализаторов. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 11, с. 2469—2473.
35. Клячко А. Л., Капустин Г. И., Дашевский М. И. и др. Изучение текстуры цинковых катализаторов на алюмокальциевой основе. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 4, с. 996—1004.
36. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958. 64 с.
37. Широков Ю. Г., Ильин А. П., Мещеряков В. В. Влияние диспергирования на взаимодействие между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и хромовой кислотой применительно к условиям приготовления катализатора конверсии углерода. — В кн.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1978, с. 105—110.
38. Ильин А. П., Кириллов И. П., Широков Ю. Г. Использование методов физико-химической механики в технологии катализатора конверсии окиси углерода с водяным паром. — Там же, с. 110—114.
39. Shirokov U. G., Kirillov J. P., Kochetkov S. P. Dispergation and Mixing of Oxide-Base Catalytic Masses in the Presens of Surfactants. Preparation of Catalysts/Editors Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. Amsterdam — Oxford — New-York, Elsevier Sci. Publ. Co., 1976, p. 448—457.
40. Кочетков С. П., Широков Ю. Г., Кириллов И. П., Котлова Т. Л. Исследования влияния поверхностно-активных веществ на интенсификацию процесса диспергирования окислов цинка и алюминия в воде. — Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1976, вып. 19, с. 135—140.
41. Кочетков С. П., Широков Ю. Г. Изучение влияния механохимической обработки на адсорбционные процессы, протекающие при приготовлении катализаторов. — ЖПХ, 1978, т. 51, № 2, с. 355—359.
42. Ильин А. П., Кириллов И. П., Широков Ю. Г., Тительман Л. И. Роль поверхностно-активных веществ и диспергирования в процессе получения поглотителей для очистки природного газа от сернистых соединений. — В кн.: Гетерогенные каталитические процессы во взвешенном и фильтрующем слое. Л., 1978, с. 97—104.
43. Широков Ю. Г., Кудрина Е. Л. Взаимодействие окиси алюминия с растворами хромовой кислоты в условиях приготовления гетерогенных катализаторов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 7, с. 1019—1023.
44. Кочетков С. П., Широков Ю. Г. Изучение процесса термической обработки катализаторов, полученных с применением механохимического диспергирования. — ЖПХ, 1976, т. 49, № 11, с. 2432—2435.
45. Кочетков С. П. Усовершенствование и интенсификация технологии смешанных низкотемпературных катализаторов конверсии окиси углерода. Автореф. канд. дис. Иваново, 1975.
46. Широков Ю. Г., Ильин А. П., Кириллов И. П. и др. Влияние механохимической обработки высококонцентрированной суспензии окиси цинка на качество формованного серопоглотителя. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 6, с. 1228—1233.
47. Иванова А. С., Дзисько В. А., Кетчик С. В. Влияние природы носителя на свойства кобальтсодержащих катализаторов. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 481—485.
48. Иванова А. С. Физико-химические и каталитические свойства бинарных и тройных систем на основе Al_2O_3 . Канд. дис. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1979.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕНИЕМ

Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активного компонента. Последнее особенно важно при приготовлении катализаторов на основе дорогостоящих и дефицитных веществ. Поэтому он широко применяется для получения многих практически важных катализаторов.

Метод нанесения состоит из следующих стадий: 1) подготовка исходных веществ; 2) нанесение соединения активного вещества на носитель; 3) сушка; 4) прокаливание и, если нужно, восстановление исходного соединения.

Эффективность использования активного компонента и, следовательно, активность в значительной мере зависят от его дисперсности и распределения по сечению гранулы катализатора. В зависимости от характера связи исходного соединения с носителем можно различать три класса нанесенных катализаторов: адсорбционные, ионообменные и пропиточные. В первом случае при контакте носителя с активным веществом происходит взаимодействие между компонентами системы, в результате которого активное вещество сорбируется поверхностью носителя с образованием соединений (комплексов) той или иной природы. В частности, когда взаимодействие с гидроксильными группами имеет обменный характер, катализаторы относятся к ионообменному типу. Ввиду того, что дифференцировать эти два класса трудно, многие объединяют их в один класс «сорбционных» катализаторов. Термином «пропиточные» катализаторы обозначают системы, в которых взаимодействие между активным соединением и носителем пренебрежимо мало и на стадии пропитки соединение находится в растворе в порах носителя. Кроме этих крайних случаев существуют промежуточные, в которых активный компонент только частично связан с носителем, а частью образует отдельную фазу в порах носителя.

Активным компонентом нанесенных катализаторов могут быть соли, оксиды и металлы, находящиеся как в твердом, так и в жидком состоянии — расплаве. Представителями первой группы могут служить ванадиевые катализаторы окисления сернистого газа, в которых активным компонентом служит расплав сульфованадата калия в избытке пиросульфата. Ко второй группе относятся катализаторы окисления, получаемые термическим разложением солей на носителях; к третьей — металлы, главным образом VIII группы. Наибольшее число используемых в практике катализаторов относится ко второй и третьей группам, основам методов приготовления которых посвящена настоящая глава.

Нанесение активного компонента (или его предшественника — исходного соединения) можно осуществлять как из газовой фазы,

так и из раствора. Поскольку практическое применение получило в основном нанесение из растворов, мы рассмотрим только методы получения этого типа.

1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Активность нанесенных катализаторов определяется следующими параметрами: каталитической активностью действующего начала катализатора — удельной активностью активного компонента (УКА), его дисперсностью, т. е. величиной поверхности, степенью ее доступности и содержанием активного компонента в катализаторе.

В общем случае в кинетической области активность нанесенного катализатора (A) равна

$$A = K_{\text{уд}} S_{\text{к}} g,$$

где $K_{\text{уд}}$ — активность единицы поверхности активного компонента; $S_{\text{к}}$ — его поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ активного компонента; g — содержание в единице веса или объема катализатора. Так как в большинстве случаев удельная активность монофункциональных катализаторов не зависит от способа получения [1—4], то их активность будет зависеть от дисперсности и количества введенного в носитель активного компонента. Оба эти фактора зависят от способа приготовления.

Количество активного компонента, которое можно ввести в катализатор, определяется природой и структурой носителя, химическими свойствами соединения активного компонента и условиями нанесения: $g = f(\chi, \tau, R_{\text{з}}, S_{\text{н}}, r_{\text{ср}}, V_{\text{п}}, C_{\text{р}}, t, D_{\text{э}}, \eta_{\text{ж}}, \sigma, \theta_{\text{с}}, \Phi, \beta_{\text{кр}})$, где χ — параметр, характеризующий химические свойства наносимого вещества и поверхности носителя, например форму изотермы адсорбции наносимого вещества; τ — продолжительность пропитки; $R_{\text{з}}$ — радиус зерна носителя; $S_{\text{н}}, r_{\text{ср}}$ и $V_{\text{п}}$ — величина поверхности, средний радиус и объем пор носителя; $C_{\text{р}}$ — концентрация наносимого вещества в растворе; t — температура; $D_{\text{э}}$ — эффективный коэффициент диффузии; $\eta_{\text{ж}}$ — вязкость раствора; σ — поверхностное натяжение; $\theta_{\text{с}}$ — угол смачивания; Φ и $\beta_{\text{кр}}$ — фактор формы и коэффициент кривизны мениска в поре [6]. Как видно, величина g является сложной функцией свойств систем наносимое вещество — носитель и условий нанесения. Проникновение раствора внутрь гранулы носителя совершается во времени. Исследование кинетики продвижения фронта пропитки в глубь гранулы носителя показало, что сначала пропитка идет быстро, затем замедляется, и для насыщения требуется значительное время [5]. Количество нанесенного вещества с течением времени увеличивается до некоторого предела, определяемого природой системы. Скорость пропитки dg/dt с увеличением $C_{\text{р}}$ возрастает также до некоторого предела вследствие одновременного увеличения вязкости среды ($\eta_{\text{ж}}$), замедляющей скорость пропитки. Повышение температуры увеличивает скорость пропитки благодаря одновременному увеличению эффективного коэффициента диффузии и понижению вязкости.

Увеличение размера поверхности S_n в случае катализаторов сорбционного типа должно приводить к увеличению g , однако если оно сопровождается уменьшением радиуса пор, то скорость пропитки может существенно снизиться, вследствие чего при недостаточной продолжительности пропитки может снизиться и g . В случае пропиточных катализаторов количество нанесенного компонента наряду с другими факторами определяется объемом пор. Большое влияние оказывают также факторы формы Φ и кривизны $\beta_{кр}$ пор: с увеличением их скорость пропитки снижается. И наконец, увеличение размера зерна R_z обуславливает замедление пропитки и соответственно требует увеличения времени, необходимого для достижения заданной глубины пропитки [6].

1.1. Формирование активного компонента нанесенных катализаторов

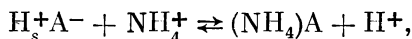
Принадлежность нанесенного катализатора к тому или иному типу определяется свойствами системы носитель — растворенное вещество, от которых зависит вид изотермы адсорбции исходного вещества из раствора. Так, если на стадии пропитки после установления равновесия единица массы носителя содержит g активного компонента, то согласно [7, 8]

$$g = a + C_p V_{\Sigma}, \quad (4.1)$$

где a — величина адсорбции единицей массы носителя; C_p — равновесная концентрация соединения активного компонента в растворе; V_{Σ} — суммарный объем пор носителя. Соотношение между активным компонентом, находящимся в адсорбированном состоянии и растворенным в поровой жидкости (P), определяется из (4.1): $P = a/(g - a)$.

При $P \gg 1$ активный компонент в основном находится в сорбированном состоянии, и катализатор относится к типу «сорбционных». При $P \ll 1$, когда сорбция активного компонента очень мала, катализатор относится к типу «пропиточных» [7, 8].

Механизм ионообменного нанесения можно выразить следующим образом:



где H_s^+ — кислотные центры на поверхности носителя. Эта реакция обратима, и адсорбция зависит от величины рН (рис. 4.1). Если нанесение производится из водного раствора, то адсорбируемость зависит от кислотно-основных свойств носителя и соединения. При pK_a носителя $> pH$ среды сорбируются преимущественно анионы и, наоборот, при $pK_a < pH$ — катионы. Например, при нанесении раствора H_2PtCl_6 , в котором платина находится в анионе, на очень слабую кислоту — силикагель ($pK_a \sim 7$) адсорбции не происходит. Наоборот, при нанесении из раствора тетрааммиаката, где Pt^{2+} находится в катионе, имеет место адсорбция. При нанесении этих соединений на Al_2O_3 зависимость сложнее и результаты, получаемые

различными авторами, неоднозначны. Так, в работе [9] было найдено, что кривые адсорбции Pt из тетрааммиаката на SiO_2 и Al_2O_3 практически совпадают, а в работе [10] — что тетрааммиакат не сорбируется. По-видимому, расхождение обусловлено различиями в условиях при нанесении, возможно, величиной pH раствора комплекса, которая не учитывалась в [9], хотя, как показано в [10], оказывает существенное влияние на величину сорбции. Для многих реальных систем имеют место промежуточные случаи, когда часть соединения активного компонента сорбирована поверхностью носителя, а часть остается в растворе внутри пор носителя.

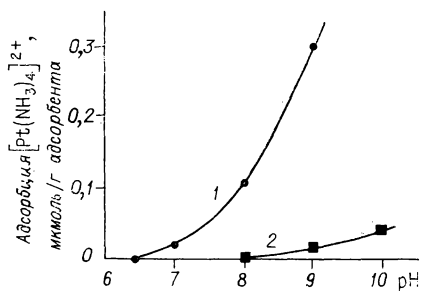


Рис. 4.1. Адсорбция из раствора, содержащего $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в зависимости от pH [10].

1 — силикагель «Дэвисон 70»; 2 — Al_2O_3 «Алкоа J-20».

1.2. Формирование структуры катализатора

Наиболее существенными для формирования структуры катализатора являются стадии пропитки и сушки, на которых возможна миграция раствора исходного соединения внутри пор носителя. Остановимся кратко на представлениях о протекании этих стадий.

Стадия пропитки. На формирование катализаторов как «пропиточных», так и «сорбционных» большое влияние может оказывать скорость диффузии раствора исходных веществ внутрь гранулы носителя, определяющая время (τ), необходимое для достижения заданной степени насыщения носителя активным компонентом, и характер его распределения по сечению гранулы. Авторы [7] различают два вида условий протекания пропитки: когда поры носителя предварительно заполнены чистым растворителем и когда поры исходного носителя «пусты»¹. В первом случае процесс пропитки сводится к диффузии растворенных компонентов в порах носителя, сопровождающейся адсорбцией. Такой способ пропитки авторы [7] называют диффузионным. Характерное время² диффузионной пропитки:

$$t_d = R_z^2 (1 + P) \beta_n / D_{\text{KE}}, \quad (4.2)$$

где R_z — радиус зерна катализатора; β_n — коэффициент извилистости; P — отношение между адсорбированным и неадсорбированным

¹ Следует иметь в виду, что при погружении в раствор тонкопористые носители часто растрескиваются в тонкий порошок. Во избежание этого перед пропиткой целесообразно заполнять тонкие поры сконденсированным водяным паром. В лабораторных условиях для этого носитель выдерживают в парах воды в течение достаточного времени. В производственных условиях через слой носителя пропускают поток пара.

² Время, за которое диффундирующий раствор проникает в гранулу на расстояние R (радиус гранулы) и достигает центра.

компонентами в объеме носителя; D_k — молекулярный коэффициент диффузии компонента в растворе; ε — порозность носителя. Равномерное распределение достигается при $t \gg t_d$.

Во втором случае, когда поры носителя в начале пропитки пусты, пропитка протекает не только по диффузионному, но и по капиллярному механизму (т. е. объемным переносом). Согласно [7, 11] для капилляров радиусом \bar{r} характерное время капиллярного всасывания $t_k = 8R_3^2\eta/\sigma\bar{r}\cos\theta$, где η — вязкость, σ — поверхностное натяжение и θ — угол смачивания поверхности носителя. При ограниченной продолжительности пропитки распределение компонента определяется отношением

$$\alpha_1 = \frac{t_d}{t_k} = \frac{\bar{r}\sigma(1+P)\beta_1\cos\theta}{8D_k\varepsilon\eta}. \quad (4.3)$$

При $\alpha_1 \ll 1$ растворенное вещество перемещается в глубь зерна вместе с раствором, обуславливая равномерное распределение. При $\alpha_1 \gg 1$ преобладает диффузионный режим и распределение активного компонента неравномерное.

Подставив в уравнение (4.3) величины, характерные для водных растворов, авторы [7, 11] получили значение

$$\alpha_1 = \frac{\bar{r}(1+P)}{\varepsilon} \cdot 1,35, \quad (4.4)$$

где \bar{r} в Å. Отсюда при $P > 1$ имеем $\alpha_1 > 1$, т. е. в случае сорбционных катализаторов скорость пропитки лимитируется диффузией сорбирующихся компонентов. При капиллярной пропитке и $P \gg 1$ скорость диффузии растворителя больше скорости диффузии активного компонента, и при $t < t_d$ возникает «корочное» распределение.

Пропитка бидисперсных структур несколько сложнее. Если гранула носителя радиусом R_3 состоит из вторичных частиц радиусом R_2 , которые, в свою очередь, являются агрегатами первичных частиц радиусом R_1 и объемом пор между вторичными частицами (вторичная структура) V_2 , а между первичными (первичная структура) V_1 , то соотношение между длительностями пропитки зерна по порам вторичной структуры t_0 и пропитки агрегата t_1 равно

$$\alpha_2 = \frac{t_1}{t_0} = \frac{R_2^3}{R_3^2 R_1} \cdot \frac{V_2/V_1}{1+V_1\rho}, \quad (4.5)$$

где ρ — истинная плотность.

По мнению авторов [7], при $\alpha_1 > 1$, $\alpha_2 \gg 1$ и ограниченной длительности пропитки следует ожидать относительно равномерного распределения компонента на внешней поверхности агрегатов и неравномерного по радиусу агрегатов; при $\alpha_2 \ll 1$ возможно неравномерное распределение по радиусу зерна и по радиусу агрегатов.

В случае пропиточных образцов, когда взаимодействие между растворенным соединением и поверхностью носителя отсутствует, количество активного компонента, которое можно ввести в состав

Влияние числа пропиток на содержание активного компонента в катализаторах (в пересчете на металл) (по [6])

Носитель	Наносимое вещество	Содержание активного компонента (мас. %) при числе пропиток				Коэффициент обогащения при числе пропиток		
		1	2	3	4	2	3	4
Алунд	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	—	6,7	9,6	12,2	—	1,43	1,27
Алюмогель	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	13	23,0	32,0	—	1,77	1,39	—
Кизельгур таблетированный	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	10,0	18,0	24,0	28,0	1,8	1,33	1,17
Муллит	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2,4	4,8	6,8	8,5	2,0	1,42	1,47

катализатора за одну пропитку, определяется объемом пор носителя и растворимостью наносимого вещества:

$$g = C_p V_{\text{п}}, \quad (4.6)$$

где g — количество активного компонента; C_p — растворимость его соединения; $V_{\text{п}}$ — объем пор. Если объем пор или растворимость наносимого вещества недостаточны для получения желаемой концентрации активного компонента в катализаторе, то практикуют многократную пропитку. Характер изменения концентрации активного компонента от числа пропиток можно видеть из данных табл. 4.1. С увеличением числа пропиток содержание активного компонента в катализаторе возрастает, достигая при четырехкратной пропитке двукратного увеличения. Однако по мере возрастания числа пропиток коэффициент обогащения снижается, вследствие чего слишком большое число пропиток нецелесообразно. Кроме того, повторные пропитки сильно осложняют технологический процесс получения катализатора, поэтому их желательно по возможности избегать. При пропитках, как правило, имеют место постепенное заполнение объема пор и уменьшение их величины. Это следует учитывать при использовании многократных пропиток.

Количество пропиток и объем раствора, необходимые для получения катализатора с заданными свойствами, можно рассчитать. Для этого надо знать влияние числа пропиток на характер изменения объема пор. Метод такого расчета был предложен Лыковым и сотр. [12]. Согласно [12] уменьшение свободного объема пор при пропитке и термообработке происходит вследствие накопления в них промежуточного соединения. Свободный объем пор после первой пропитки и термообработки составит:

$$V_1 = V_0 - \frac{gM}{\rho A},$$

где ρ — плотность промежуточного соединения, кг/м^3 ; A/M — доля металла в соединении; A — относительная атомная масса металла; M — относительная молекулярная масса соединения.

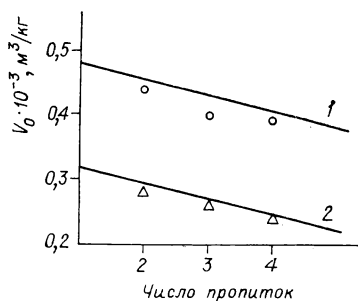


Рис. 4.2. Изменение объема пор носителя (количества пропиточного раствора) в зависимости от числа пропиток [12].

Линии соответствуют расчету, точки — экспериментальным значениям.

Количество вещества, внесенного при первой пропитке, в расчете на полную влагоемкость равно $g_1 = V_0 C_0$. Если обозначить $(M/A)\rho = \beta$, то изменение объема пор за одну пропитку будет $V_0 \beta C_0$ и $V_1 = V_0 - V_0 \beta C_0 = V_0(1 - \beta C_0)$ и после i -й пропитки $V_i = V_0(1 - \beta C_0)^i = V_0 - \beta g_i$, где g_i — количество вещества, внесенного за i пропиток. Авторы считают, что если известно β , то могут быть определены все необходимые данные, например минимальный объем пор носителя, позволяющий получить за i пропиток катализатор, содержащий g кг металла на 1 кг носителя. Правильность представлений, положенных в основу расчета, подтверждается рис. 4.2.

Стадия сушки. Необходимой стадией приготовления нанесенных катализаторов является сушка гранул, пропитанных раствором соединений активного компонента. Этот процесс в настоящее время довольно хорошо разработан как в теоретическом, так и в практическом отношении. Согласно существующим представлениям можно выделить три механизма переноса влаги в пористой среде при изотермических условиях: диффузионный перенос пара под действием градиента парциального давления паров над менисками разной кривизны; капиллярное натекание из широких пор в узкие за счет разницы капиллярных давлений; пленочный перенос жидкости под действием градиента расклинивающего давления. Стадия сушки может оказывать существенное влияние на распределение активного компонента в грануле катализатора, которое зависит от типа катализатора. В наименьшей степени режим стадии сушки сказывается на распределении в случае сорбционных катализаторов, у которых активный компонент связан с поверхностью носителя химически.

Теоретическому осмыслению процессов, происходящих при сушке пропиточных катализаторов, посвящен ряд работ Фенелона, Хейфеца и Неймарка с соавт. [7, 8, 11, 13—15]. Согласно представлениям, развиваемым в этих работах, распределение жидкости при сушке достаточно малой частицы пористого тела схематически можно изобразить так, как на рис. 4.3. Предполагается, что жидкость внутри порового пространства образует четыре области: I — связанная система пор, заполненных жидкостью, влагосодержание в этой области $u = 1$; II — внутренняя двухфазная зона, влагосодержание в которой изменяется от 1,0 до $u_{кр}$; внутри зоны имеются как связанная система пор, по которой происходит перетекание жидкости из крупных пор в тонкие, так и отдельные изолированные островки

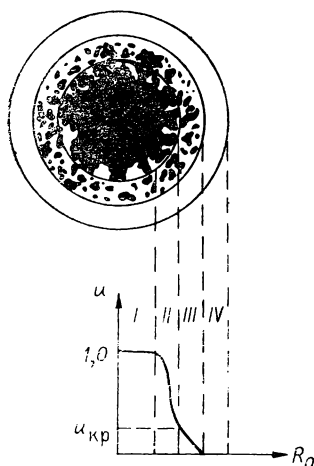


Рис. 4.3. Распределение жидкой фазы на промежуточной стадии сушки [11].

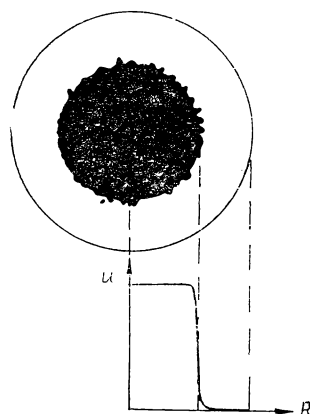


Рис. 4.4. Распределение жидкой фазы в идеальном и быстром режиме сушки [11].

(«домены», «кластеры»), заполненные жидкостью, но окруженные пустыми порами; III — внешняя двухфазная зона, в которой влагосодержание изменяется от $u_{кр}$ до 0; здесь жидкая фаза находится только в несообщающихся доменах; IV — «сухая» зона, в которой влагосодержание u практически равно 0.

Такой характер распределения жидкости при сушке пористого тела обуславливает различные механизмы переноса раствора внутри гранулы катализатора: в зонах I и II, где $u > u_{кр}$, имеет место капиллярное объемное течение жидкости по связанной системе пор, заполненных жидкостью. На этих стадиях возможно значительное перераспределение растворенных веществ по грануле катализатора. Перенос в зоне III происходит по механизму пленочного течения, а также путем диффузии и конвекции парогазовой смеси; в зоне IV перенос обуславливается диффузией и конвекцией парогазовой фазы.

Размеры зон, положение границ между ними зависят от кинетики сушки, определяющей скорости испарения и подвода раствора в зону испарения. Если скорость испарения значительно больше скорости подвода раствора (быстрая сушка), то внутри частицы образуется фронт, разделяющий I (где $u = 1$) и IV (где $u = 0$) зоны, а двухфазные области отсутствуют. В противоположном случае, когда скорость подачи раствора к зоне испарения больше скорости испарения, что имеет место при медленной сушке, двухфазная область постепенно распространяется на весь объем частицы (рис. 4.4).

На основании изложенного авторы [11, 13—15] считают, что процессы, протекающие при сравнительно медленной сушке пористого тела, можно разделить на три стадии. На первой стадии все зерно

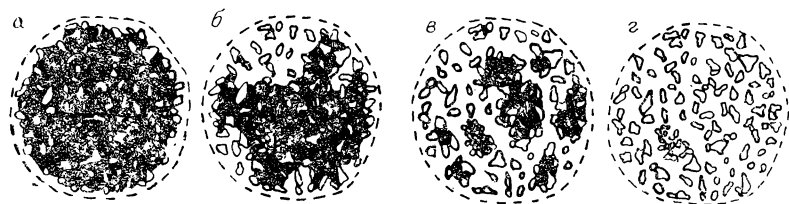


Рис. 4.5. Распределение жидкости в пористом теле при медленной сушке [11].

а—г соответствуют разным стадиям.

катализатора заполнено пропиточным раствором и вся гранула представляет собой единую систему — «домен» (рис. 4.5, а). На этой стадии освобождение порового пространства от жидкости происходит путем испарения. На второй стадии сушки (рис. 4.5, б и в) поры носителя постепенно опорожняются как испарением жидкости в объеме зерна, так и капиллярным натеканием ее из заполненного объема в поры, освобождающиеся вследствие испарения. На третьем этапе гранула уже не содержит участков сплошного заполнения, жидкость остается только в виде поверхностной пленки и в тупиковых порах (рис. 4.5, г). Объемный перенос жидкости прекращается, и сушка возможна только путем пленочного переноса [13, 15].

При сушке пропиточных катализаторов процесс осложняется тем, что после достижения концентрации насыщения происходит выделение из раствора частиц растворенного вещества. При этом возможно перераспределение его. Распределение выделяющегося компонента в пористом объеме носителя в значительной мере определяется его структурой, начальной концентрацией пропиточного раствора и режимом сушки, а именно: если концентрация пропиточного раствора близка к насыщенной, то выделение растворенного вещества происходит уже на первой стадии сушки, и потому возможно перераспределение с выделением наносимого соединения на внешней поверхности гранулы и образованием «корочкового» распределения. Выделение частиц наносимого компонента на второй стадии сушки может приводить к преимущественному отложению его у устьев и в полостях тонких пор, расположенных вблизи поверхности гранулы (или агрегатов первичных частиц в случае полидисперсных носителей). Это обуславливает снижение дисперсности активного компонента и затрудняет доступ реагентов к его поверхности. Относительно равномерное распределение достигается только при выделении активного вещества на третьей стадии сушки, когда пленочный механизм благоприятствует распределению компонента по поверхности каждого элемента структуры [7, 14].

При быстрой сушке, когда подвод тепла и отвод пара из зоны испарения совершаются значительно быстрее, чем подвод раствора вследствие капиллярного натекания, пленочного переноса и пере-

конденсации, перераспределения не происходит, и активный компонент распределяется сравнительно равномерно. В противоположном случае, когда скорость испарения меньше скорости натекания раствора («медленная» сушка), на второй стадии сушки растворенный компонент выносится к зоне испарения и, следовательно, происходит перераспределение активного компонента. Этот процесс продолжается до исчезновения связанных областей раствора. В результате такого механизма в катализаторах, высушенных в режиме быстрой сушки, активный компонент должен находиться в высокодисперсном состоянии. Медленная сушка благодаря постепенной «подпитке» образовавшихся частиц наносимого соединения новыми порциями раствора способствует образованию сравнительно грубодисперсных частиц.

Системы промежуточного — сорбционно-пропиточного — типа, когда сорбционная способность носителя ограничена и избыточное, сверх адсорбированного, количество соединения активного компонента находится внутри пористого пространства носителя, характеризуются полидисперсностью: адсорбированная часть исходного вещества образует высокодисперсные частицы активного компонента, избыточная — грубодисперсные.

Из теоретического рассмотрения процессов, протекающих при пропитке и сушке нанесенных катализаторов, можно сделать некоторые выводы относительно режима проведения процесса нанесения и требований, предъявляемых к свойствам системы раствор соединения активного компонента — носитель.

1. Характер распределения нанесенного катализатора в значительной мере зависит от свойств системы раствор активного соединения — носитель, определяющих природу их взаимодействия. Если имеет место взаимодействие (катализаторы сорбционного типа), то свойства катализаторов, т. е. распределение активного компонента, определяются стадией пропитки. Для достижения равномерности распределения необходимо, чтобы продолжительность пребывания носителя в растворе была больше некоторого характерного времени $t_d = R^2(1 + P)/D_0$, необходимого для выравнивания концентрации по грануле. При меньших временах пропитки концентрация активного компонента на периферии зерна и у устьев крупных пор выше средней. Режим сушки мало влияет на распределение активного компонента в катализаторах этого типа.

2. Если значительное взаимодействие между растворенным соединением активного компонента и носителем отсутствует, то при пропитке однороднопористого носителя и продолжительности стадии $t > t_d$ активный компонент распределяется равномерно.

3. В процессе сушки первоначальное распределение в зависимости от свойств системы и режима сушки может существенно изменяться. При этом быстрая сушка обуславливает более равномерное распределение активного компонента, чем медленная.

Далее мы рассмотрим несколько примеров формирования катализаторов, получаемых нанесением.

2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ, СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ И ПРИРОДЫ НАНОСИМОГО ВЕЩЕСТВА НА СВОЙСТВА ПРОПИТОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

2.1. Методика нанесения из растворов

Нанесение из раствора можно производить суспендированием носителя в избытке раствора, пропиткой по влагоемкости или обрызгиванием сухого носителя. Если нанесение производится из раствора, находящегося в избытке, после окончания пропитки гранулы отделяют от избытка раствора, сушат и прокаливают. Схематически установка такого рода для получения шариковых ванадиевых катализаторов изображена на рис. 4.6. Недостатком способа являются истирание гранул в процессе перемешивания при пропитке и связанная с этим потеря активного компонента [6, 16].

В последнее время предложен циркуляционный способ нанесения, когда гранулы носителя неподвижны и сквозь них циркулирует раствор активного вещества (рис. 4.7). По-видимому, такой способ пропитки более совершенный, так как обеспечивает более равномерное распределение активного компонента по грануле катализатора и более эффективное использование исходных веществ [17, 18].

2.2. Влияние химического состава и условий получения на свойства катализаторов, получаемых методом пропитки

Методом пропитки получают большое количество катализаторов. Уделить внимание всем мы, естественно, не имеем возможности, поэтому рассмотрим методы получения катализаторов на основе платины, широко применяемых в различных практически важных процессах.

В работе [19] было исследовано влияние pH пропиточного раствора, концентрации платины, структуры носителя, условий нанесения, сушки и восстановления на активность и дисперсность частиц платины. Катализаторы получали смачиванием носителей раствором H_2PtCl_6 нужной концентрации.

Данные по влиянию концентрации платины на ее дисперсность в платиносиликагелевых пропиточных катализаторах (табл. 4.2) показывают, что в образцах, содержащих 0,29—0,63% Pt, средний

азмер частиц платины составляет $\sim 30 \text{ \AA}$. В интервале концентраций платины от 1,06 до 5,4% величина кристаллитов ее закономерно колеблется в интервале $35\text{—}42 \text{ \AA}$, что, по-видимому, лежит в пределах точности определения. При содержании платины больше 5,4% размер частиц заметно возрастает. Завышенные значения сред-

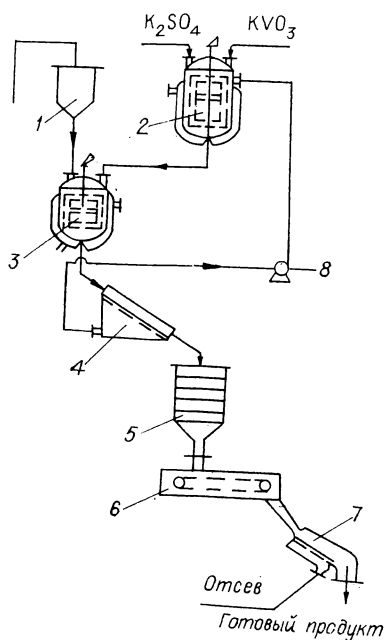


Рис. 4.6. Схема установки для производства сферического ванадиевого катализатора [16].

1 — бункер; 2 — растворитель для ванадата и сульфата калия; 3 — аппарат для пропитки носителя; 4 — сито с воронкой; 5 — печь; 6 — транспортер; 7 — грохот вибрационный; 8 — насос.

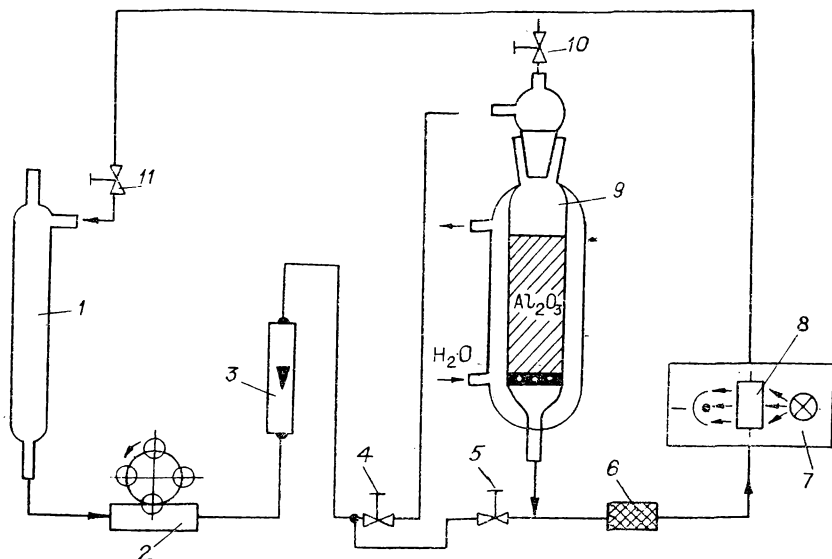


Рис. 4.7. Схема циркуляционной установки для исследования кинетики адсорбции активной фазы при синтезе нанесенных катализаторов [17].

1 — буферная емкость; 2 — насос; 3 — ротаметр; 4, 5, 10, 11 — вентили; 6 — фильтр; 7 — СФ-6; 8 — стандартная измерительная ячейка; 9 — адсорбционная ячейка.

Т а б л и ц а 4.2
Зависимость средней величины кристаллитов Pt в пропиточных катализаторах от ее содержания (по [19])

Содержание Pt, %	Средний размер частиц, Å	Содержание Pt, %	Средний размер частиц, Å
0,15	39 *	4,20	35
0,29	30 *	4,90	40
0,63	32 *	5,40	39
1,06	38	8,50	56
1,24	35	10,20	54
2,57	42	11,50	60
3,10	36		

* Определены по хемосорбции CO, остальные — из рентгеновских данных.

Т а б л и ц а 4.3

Влияние структуры носителя на размер кристаллитов Pt (2,7% Pt) (по [19])

Характеристика носителя				Средний размер кристаллитов Pt, Å	
Марка с-ликагеля	Размер пор-верности, м ² /г	Объем пор, мл/г кат.	Диаметр пор, Å	по рентгеновским дан-ным	по адсорб-ции CO
12	798	0,33	30	32	—
M60	588	0,45	44	—	28
U30	483	0,70	63	—	19
A	423	0,74	74	30	24±4
P50	277	0,45	95	—	23
70	267	1,0	128	32	26
B	193	1,04	180	37	52±2
C	92	0,65	325	60	58±4
D	35	0,20	576	80	82±14

него размера частиц для сильно разбавленного образца (0,15% Pt), вероятно, вызваны ошибками измерений. Для пропиточных катализаторов характерен широкий разброс кристаллитов платины по размерам. Например, для образцов, содержащих ~3% платины, размер частиц платины находится в пределах 10—110 Å.

Большое влияние на дисперсность нанесенной платины в пропиточных образцах оказывают пористая структура носителя (табл. 4.3) и режим сушки (табл. 4.4): с увеличением размера пор и содержания воды перед восстановлением величина частиц платины возрастает.

Т а б л и ц а 4.4

Влияние условий сушки в воздухе на дисперсность частиц платины (~3% Pt) (по [19])

Условия сушки		Потери веса, %		Размер частиц по рентгеновским измерениям, Å
Температура, °C	Продолжительность, ч	при сушке	при восстановлении	
—	—	—	54,6	95
40	2	41,3	5,0	85
40	19	55,1	3,0	50
60	19	56,2	2,2	55
80	19	57,0	1,8	45
100	19	57,2	1,6	40
120	19	57,3	1,5	40

3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ СОРБЦИОННЫМ НАНЕСЕНИЕМ

Значительно более систематично исследовано влияние различных факторов на формирование «сорбционных» катализаторов. Наиболее изучены системы металл — носитель, имеющие важное промышленное значение. Установлено, что дисперсность и соответственно активность катализаторов одной и той же природы зависят от способа нанесения активного компонента и условий последующей обработки, природы и свойств носителя, природы исходного вещества, концентрации активного компонента на носителе, введения модифицирующих добавок и др. В качестве носителей используют ионообменные смолы, SiO_2 , Al_2O_3 и др., а в качестве исходных соединений активных компонентов — как органические, так и неорганические вещества, например: H_2PtCl_6 , аммиакаты платины, галогениды V, Mo, Ti, аллоксиды, металлоорганические соединения и др.

Согласно многочисленным исследованиям при нанесении соединений активного компонента на носитель между компонентами системы происходит химическое взаимодействие с образованием поверхностных соединений. Во многих случаях функциональными группами носителя являются гидроксильные, силоксановые или другие, введенные специально для модифицирования свойств поверхности. Ниже мы рассмотрим влияние некоторых факторов на свойства сорбционных катализаторов: условий нанесения соединения активного компонента на носитель; природы исходных веществ; концентрации активного компонента на его дисперсность и температуры прокаливания и газовой среды.

3.1. Влияние условий нанесения активного компонента на носитель

Влияние условий приготовления катализаторов, получаемых ионообменом силикагеля с тетрааммиакатом платины, на их свойства подробно исследовалось в работах ряда авторов. Катализаторы в основном готовили пропиткой силикагеля раствором аммиаката платины, который получали нагреванием раствора H_2PtCl_6 с аммиаком. После освобождения от избытка раствора катализатор сушили и восстанавливали водородом. Часть катализаторов перед сушкой промывали водой. Дисперсность платины на носителе определяли рентгеновским и хемосорбционным методами, а также по каталитической активности в реакции разложения перекиси водорода [10, 20—26].

Варьировались следующие условия: 1) продолжительность взаимодействия аммиаката с силикагелем от 3 мин до 17 сут; 2) продолжительность промывки от 0 до 30 мин; 3) режим сушки; 4) давление водорода при восстановлении: режим I — в токе H_2 при нормальном давлении; режим II — в вакууме при давлении H_2 0,1—1,0 мм рт. ст.; 5) температура прокаливания.

Влияние условий приготовления на дисперсность (Н/Pt) платины на силикагеле [20]

Время пер- вой сушки при 20°C, сут	Величина Н/Pt при времени про- мывки, мин			Продолжительность			Режим восстано- вления, Н/Pt	
	0	10	30	адсорбции	промывки, мин	первой сушки при 20°C	первый	второй
0	0,20	0,79	0,77	3 мин	0	2 сут	0,06	0,775
				3 мин	10	0	0,65	1,11
1	0,11	0,78	0,70	2 сут	0	0	0,23	1,062
5	0,05	0,74	0,67	2 сут	10	0	0,88	1,34

Подробное исследование влияния условий приготовления на дисперсность платины на силикагеле было проведено в работе [19], в которой изменяли продолжительность взаимодействия носителя с раствором аммиака платины и промывки водой. После промывки образцы сушили на воздухе при 20°C (первая сушка) и 3 ч при 60°C (вторая сушка). Восстановление адсорбированного соединения производили двумя способами: 1) при атмосферном давлении; 2) катализатор нагревали на воздухе до 130°C, откачивали, поднимали температуру до 300°C и выдерживали при этой температуре в вакууме 1 ч, после чего обрабатывали водородом в течение 1 ч при 300°C и давлении 0,1—1,0 мм рт. ст. Результаты приведены в табл. 4.5. Видно, что условия нанесения аммиака на носитель, в частности промывки и сушки образцов, оказывают большое влияние на дисперсность платины.

Увеличение продолжительности взаимодействия силикагеля с раствором аммиака от 3 мин до 2 сут обуславливает значительное увеличение дисперсности платины. Существенное влияние оказывает также режим восстановления. Понижение парциального давления водорода (см. табл. 4.5) существенно повышает Н/Pt: для непромытых образцов при изменении P_{H_2} от 0,1—1,0 мм рт. ст. до 1 атм Н/Pt уменьшается в 5—10 раз; промытые образцы показывают меньшее увеличение, однако и в этом случае Н/Pt в образцах, восстановленных в вакууме, более чем в 1,5 раза выше.

Еще более показательны результаты другой работы тех же авторов [21], в которой было приготовлено три серии образцов. При получении I серии после адсорбции аммиака образец промывали водой (при этом платина в раствор не переходила) и высушивали при 60—70°C. Восстановление проводили при 300°C и давлении ~1 мм рт. ст. Образцы II серии готовили так же, но восстанавливали при давлении водорода 1 атм. Образцы III серии готовили так же, как и предыдущую, но без отмывки. Содержание платины в образцах варьировали от 0,25 до 7 мас. %.

Результаты измерений (рис. 4.8) показали, что в образцах I серии вся нанесенная платина доступна для хемосорбции водорода.

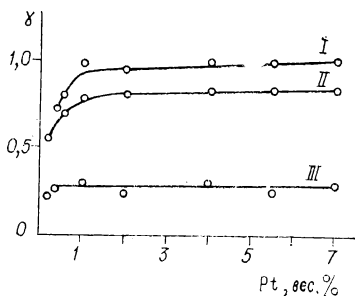


Рис. 4.8. Доля атомов платины, доступных для хемосорбции водорода [21].
I—III — серии катализаторов.

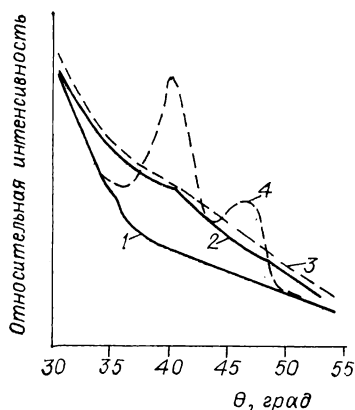


Рис. 4.9. Рентгенограммы силикагеля и катализаторов, содержащих платину, нанесенную на силикагель [10].
1 — силикагель; 2 — Pt, нанесенная на силикагель ионообменом; 3 — теоретическая кривая для частиц Pt размером 8 Å; 4 — частицы Pt размером 40 Å на силикагеле.

Образцы II серии также высокодисперсны, но для адсорбции водорода доступно только 80% нанесенной Pt. Наименее дисперсными оказались образцы III серии, у которых H/Pt составляет только 0,3. Зависимости дисперсности частиц Pt от ее концентрации не наблюдалось. Рентгенографическое исследование показало [20, 23], что в высокодисперсных образцах платина рентгеноаморфна. В образцах III серии, полученных без отмывки от избыточного раствора аммиака и восстановленных водородом при атмосферном давлении, платина находится в кристаллическом состоянии, размер частиц составляет 40—50 Å.

Наблюдавшееся авторами снижение дисперсности платины в образцах, не освобожденных от избыточного раствора, можно объяснить тем, что здесь имеет место та же ситуация, что и в случае алюмоникелевых катализаторов сорбционно-пропиточного типа, исследованных в работах [25, 26]: кристаллиты платины формируются двояким образом — из комплексов, адсорбированных на поверхности силикагеля, и из раствора аммиака, находящегося в порах носителя. Дисперсность кристаллитов Pt, образовавшихся по второму пути, значительно ниже, поэтому среднее значение H/Pt, определяемое адсорбционным методом, снижается. Удаление неадсорбированной Pt из пор носителя промывкой исключает образование крупных кристаллитов из раствора, находящегося в объеме пор.

Аналогичное исследование проведено в работе [10], в которой адсорбционным, электронно-микроскопическим и рентгенографическим методами исследовалось влияние способа нанесения платины на силикагель (рис. 4.9). Ионообменные катализаторы получали нанесением платины из раствора тетрааммиака, восстанавливали при 500°C в токе водорода. Во всех случаях найдена кристаллическая структура частиц платины. Правда, для ионообменного образца (2,5 мас. %Pt) дифракционный максимум настолько размыт, что его

Таблица 4.6

Зависимость активности катализаторов (K_1^*) от продолжительности взаимодействия носителя с раствором аммиака и температуры восстановления (по [22])

Содержание Pt, %	Продолжительность адсорбции	Температура восстановления, °C			Относительное изменение констант	
		300	400	500	K_{400}/K_{300}	K_{500}/K_{400}
1	5 мин	0,73	0,26	0,14	0,36	0,54
	3 сут	1,11	0,53	0,41	0,48	0,77
6	5 мин	0,43	0,15	0,12	0,35	0,8
	3 сут	0,36	0,23	0,20	0,64	0,87

K_1 отнесено к 10 мг катализатора.

часто приписывали аморфной фазе, однако авторы считают, что он указывает на присутствие кристаллитов размером 10 ± 4 Å. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими измерениями: ионообменный образец с 2,5% Pt содержит частицы от 30 Å и менее вплоть до предела разрешающей способности микроскопа.

Измерения скорости взаимодействия тетрааммиака с поверхностью носителя показали, что основное количество платины сорбируется в течение 5 мин, увеличение продолжительности взаимодействия носителя с раствором до 3 сут заметно изменяет активность катализаторов только для образцов, содержащих 1% Pt, и практически не изменяет для более концентрированных катализаторов. По мнению авторов [22], в первые минуты возникает неравномерное покрытие силикагеля аммиаком и соответственно после восстановления — платиной. При длительном пребывании в растворе вследствие процессов десорбции — адсорбции происходят перераспределение адсорбируемого вещества на поверхности носителя и образование более равномерного покрытия.

Заметное влияние на термостойкость образцов оказывает продолжительность пребывания носителя в растворе аммиака. Как видно из табл. 4.6, при повышении температуры восстановления от 300 до 400°C активность образцов снижается в 2—3 раза, при этом катализаторы, подвергавшиеся длительному взаимодействию с раствором аммиака, оказались более термостойкими, чем образцы, адсорбировавшие платину в течение 5 мин.

Результаты исследования влияния температуры предварительной сушки и темпа нагрева образцов при восстановлении приведены в табл. 4.7. Образцы перед сушкой не промывались. Как видно, для образца, содержащего 1% Pt, не наблюдается четкой зависимости между условиями термообработки и каталитической активностью; возможно, что значения константы скорости находятся в пределах точности эксперимента. В случае образцов, полученных сушкой при

Т а б л и ц а 4.7

Влияние температуры сушки и темпа нагрева образцов при
восстановлении на их активность [22]

Темпера- тура суш- ки, °C	Темп нагрева	K_1^* при содержании Pt, %	
		1	6
60	Медленный: за 2 ч от 20 до 300°C и 5 ч при 300°C	0,75	0,28
60	Быстрый, 5 ч при 300°C	0,47	0,32
100	Медленный	0,65	0,22
100	Быстрый	0,83	0,53

* K_1 отнесено к 10 мл катализатора.

100°C и быстром нагреве и содержащих 6% платины, имеет место повышение активности, однако, насколько это повышение выходит за пределы точности эксперимента, сказать трудно.

Для выяснения влияния пористой структуры носителя платины на ее дисперсность в работе [19] было исследовано большое количество образцов силикагеля, величина поверхности которых изменялась от ~800 до 35 м²/г, а средний размер пор — от 30 до 576 Å. Результаты исследования представлены в табл. 4.8, из которой видно, что изменение пористой структуры, в общем, мало изменяет дисперсность нанесенной платины. Так, уменьшение поверхности почти в 2 раза (от 798 до 423 м²/г) и соответственное увеличение среднего размера пор (от 20 до 74 Å) практически не изменяют величины кристаллитов платины, и даже изменение пористых характеристик в ~20 раз изменяет размер кристаллитов Pt только на 20%.

При рассмотрении данных табл. 4.8 обращает на себя внимание пониженная дисперсность кристаллитов платины по сравнению с дисперсностью, достигнутой в работах Полторака и Бенези. Это,

Т а б л и ц а 4.8

Влияние структуры носителя на дисперсность частиц платины в платиносиликагелевых катализаторах (по [19])

Носитель				Катализатор	
Тип	Величина поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний раз- мер пор, Å	Содержа- ние пла- тины, %	Средний размер кристал- литов Pt, Å
12	798	0,33	30	2,68	14
M60	588	0,45	44	2,42	13
A	423	0,74	74	2,66	15
B	193	1,04	180	2,42	16
C	92	0,65	325	2,0	17
D	35	0,20	576	1,10	17

по-видимому, обусловлено малой продолжительностью взаимодействия носителя с раствором тетрааммиаката (всего 3 мин), недостаточной для выравнивания концентрации платины по сечению гранулы, вследствие чего частицы платины располагаются вблизи внешней поверхности гранулы катализатора, пористая структура которой может сильно отличаться от средней величины, приведенной в таблице. Результатом этого может быть наблюдаемое авторами [19] отсутствие связи между дисперсностью нанесенного компонента и пористой структурой носителя.

На основании экспериментальных результатов, полученных в вышеприведенных работах, можно сделать выводы об условиях получения высокодисперсного платиносиликагелевого катализатора: 1) в качестве исходного вещества следует использовать аммиакат платины, хорошо сорбирующийся на поверхности SiO_2 ; 2) получаемые катализаторы необходимо выдерживать некоторое время в пропитывающем растворе для выравнивания концентрации платины по грануле; 3) после окончания адсорбции удалять избыток аммиаката из пор носителя промывкой водой; 4) сушить при повышенной температуре и восстанавливать при невысоких температурах и низком парциальном давлении водорода.

3.2. Влияние природы исходного соединения и носителя на дисперсность и активность нанесенных катализаторов

Изучению влияния природы соединений активного компонента на свойства нанесенных катализаторов посвящено большое число исследований. В уже упоминавшейся работе [22] было рассмотрено влияние состава исходной соли платины на свойства платиносиликагелевых катализаторов (табл. 4.9). Как видно из таблицы, природа соли оказывает существенное влияние на свойства нанесенного катализатора: имеет место значительное различие в количестве сорби-

Т а б л и ц а 4.9

Влияние исходной соли платины на свойства образцов Pt/SiO_2
(по [22])

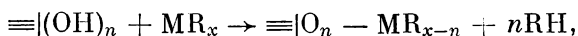
Исходное соединение	Адсорбция соли на SiO_2 , %	Pt/SiO_2 , %	Температура восстановления, %	K_1^* при содержании Pt , %
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{PtCl}_2$	76	1,76	150	0,028
$(\text{NH}_3)\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	36	0,73	200	0,178
$[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}](\text{NO}_3)_2$	36	0,73	200	0,147
$[(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$	83	1,67	200	0,065

* K_1 отнесено к 10 мг катализатора.

руемой носителем платины, что, вероятно, обусловлено различными значениями рН раствора и растворимости нанесенного соединения. Наблюдаются существенные (в 3—6 раз) различия каталитической активности в процессе разложения H_2O_2 . Они не могут быть объяснены разницей в содержании платины в образцах, так как активность отнесена к одинаковому содержанию ее в образце. Авторы [22] не обсуждают возможных причин наблюдаемых различий. Однако поскольку малоактивными являются образцы, полученные из хлорсодержащих соединений платины, можно предположить, что причиной пониженной активности может быть отравление платины ионами хлора, не удаляющимися с поверхности при температуре восстановления.

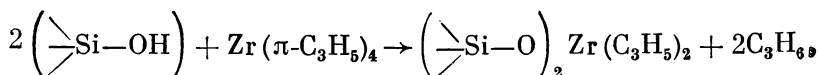
В последние годы появилось большое число работ, посвященных исследованию свойств сорбционных катализаторов, получаемых взаимодействием носителей с алкоксидами, металлоорганическими и другими соединениями, сорбируемыми из углеводородных растворов или из газовой фазы [27—32].

Для элементов IV—VI групп это взаимодействие можно схематически выразить следующим образом:

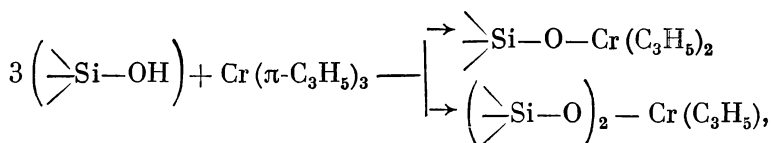


где $\equiv |(\text{OH})_n$ — поверхность оксида-носителя; $\equiv |(\text{O})_n - \text{MR}_{x-n}$ — поверхностные соединения; RH — углеводород, выделяющийся в газовую фазу. Обработка водородом катализаторов, на поверхность которых нанесены органические соединения элементов IV и VI групп, обуславливает их восстановление до низших степеней окисления, например, соединение Mo^{VI} восстанавливается до Mo^{IV} и Mo^{II} , но не до металлического Mo .

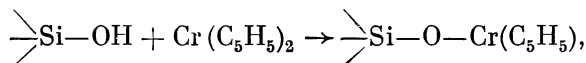
На стехиометрический состав и свойства поверхностных соединений большое влияние оказывает предварительная обработка носителя, в частности температура предварительной дегидратации $T_{\text{д}}$. Повышение температуры прокаливания обуславливает снижение концентрации поверхностных гидроксильных групп, увеличение доли изолированных гидроксидов и в случае SiO_2 появление реакционноспособных силоксановых групп. Поэтому при повышении температуры прокаливания носителя состав поверхностных соединений может существенно изменяться. Стехиометрия взаимодействия зависит от концентрации ОН-групп на поверхности, определяемой температурой прокаливания носителя. Так, при использовании в качестве носителя силикагеля, прокаленного при 400°C , когда концентрация гидроксидов на поверхности SiO_2 составляет 2,2 на 100 \AA^2 , взаимодействие протекает по схемам



где отношение $\text{C}_3\text{H}_5 : \text{Zr}$ в катализаторе ~ 2 ;



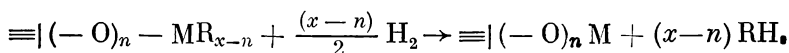
$\text{C}_3\text{H}_5 : \text{Cr}$ в катализаторе $\sim 1,5$;



$\text{C}_5\text{H}_5 : \text{Cr}$ в катализаторе ~ 1 .

После прокаливания при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ на поверхности возрастает содержание комплексов состава $\text{>Si-O-Cr} (\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и $\text{>Si-O-Zr} (\text{C}_3\text{H}_5)_3$. Активность этих катализаторов в реакции полимеризации этилена зависит от $T_{\text{д}}$, и для каждой системы характерна своя оптимальная температура прокаливания (табл. 4.10).

Восстановление поверхностного комплекса протекает по схеме



При этом спектроскопически регистрируется исчезновение полос, характерных для гидроксильных групп, которые при окислении не регенерируются. При обработке этих поверхностных соединений кислородом образуются комплексы переходных металлов в высшей степени окисления [31]:

$\equiv | (\text{O})_n \text{MR}_{x-n} + \text{O}_2 \rightarrow \equiv | (\text{O})_n - \text{MO}_{n+1} + \text{продукты окисления углеводорода, где } (n+1) \text{ соответствует максимальной степени окисления элемента M [32].}$

При использовании в качестве источника активного компонента металлоорганических соединений элементов VIII группы (Ni, Pt, Pd) также образуются поверхностные соединения. В случае нанесе-

Т а б л и ц а 4.10

Температура прокаливания носителя, при которой достигается максимальная активность нанесенного металлоорганического соединения в реакции полимеризации этилена [31]

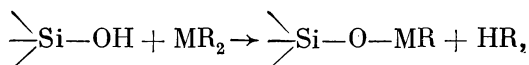
Каталитическая система	$T_{\text{д}}, ^\circ\text{C}$	Каталитическая система	$T_{\text{д}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Cr} (\text{C}_3\text{H}_5)_3 + \text{SiO}_2$	400	$\text{Zr} (\text{C}_3\text{H}_5)_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$	400
$\text{Cr} (\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{SiO}_2$	670 *	$\text{Ti} (\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$	600
$\text{Zr} (\text{C}_3\text{H}_5)_4 + \text{SiO}_2$	25 **	$\text{Zr} (\text{C}_3\text{H}_5)_3 \text{X} + \text{SiO}_2$	750 ***

* При увеличении температуры прокаливания $T_{\text{д}}$ до 670°C активность возрастала.

** Максимальная активность наблюдалась при сушке силикагеля при 25°C в вакууме. При увеличении $T_{\text{д}}$ активность снижалась.

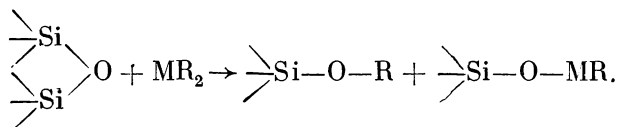
*** $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$. При повышении температуры прокаливания от 100 до 750°C активность возрастала.

ния на поверхность силикагеля наблюдается взаимодействие, протекающее по схеме

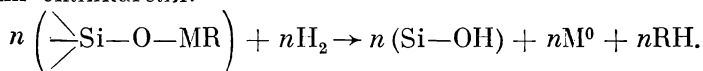


вследствие чего в ИК-спектрах исчезают полосы, соответствующие группам >Si-OH , и появляются полосы, характерные для π -аллильной связи. Кроме того, имеет место выделение эквимольного количества углеводорода в газовую фазу.

Если в качестве носителя использовать силикагель, предварительно прокаленный при температуре $\geq 600^\circ\text{C}$, когда на поверхности имеются реакционноспособные силоксановые группы, реакция может протекать следующим образом:



После восстановления комплексов водородом происходит образование частиц металла и регенерация поверхностных гидроксильных групп силикагеля:



Характерной чертой катализаторов, полученных нанесением металлоорганических соединений с последующим восстановлением, является их высокая дисперсность и соответственно высокая каталитическая активность единицы веса активного компонента. Удельная активность, отнесенная к единице поверхности активного компонента, не зависит ни от природы исходного соединения, ни от способа приготовления.

Рассмотрим кратко некоторые работы, посвященные изучению катализаторов этого типа.

Обширные исследования влияния природы исходного соединения и носителя на дисперсность частиц Pt, Pd и Ni были проведены Рындиным [33]. В качестве носителей использовали силикагель и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, адсорбцию производили из раствора в пентане и других легколетучих органических соединениях. Носитель предварительно прокаливали в вакууме при $400\text{--}700^\circ\text{C}$, после чего обрабатывали раствором металлоорганического соединения или его парами. После окончания адсорбции избыток раствора сливали, катализатор промывали чистым растворителем, сушили в вакууме при 25°C и восстанавливали.

Результаты измерения дисперсности части платины в катализаторах, полученных таким образом (табл. 4.11), свидетельствуют, что средний размер частиц Pt, в общем, мало зависит от природы исходного соединения и условий последующей обработки. Небольшое

Таблица 4.11

Влияние природы исходных соединений, условий восстановления и концентрации платины на ее дисперсность (по [33])

Содержание Pt, %	Носитель	Температура восстановления, °C	$\frac{Pt_s^{**}}{Pt_t}$	$S_{уд}$ платины, м ² /г	Средний размер частиц Pt, Å
2,2	SiO ₂	200 500	0,87 0,75	240 200	10 12
3,9	SiO ₂ *	500	0,63	170	13
0,53	Al ₂ O ₃	500	0,96	260	9
1,0	Al ₂ O ₃	500	0,93	250	9
4,4	Al ₂ O ₃	200 500	1,0 0,90	270 240	9 10

* Способ приготовления — адсорбция Pt(π -C₃H₅)₂ из раствора в пентане. В остальных случаях использовался Pt(π -C₄H₉)₂.

** Pt_s/Pt_t — доля поверхностных атомов платины (Pt_s) к общему их числу (Pt_t).

уменьшение дисперсности происходит при повышении температуры восстановления от 200 до 500°C и концентрации платины на силикагеле. Дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия, выше, чем на силикагеле, и практически не зависит ни от температуры восстановления, ни от ее концентрации. Высокая дисперсность платины в образцах, полученных адсорбцией металлоорганических сое-

Таблица 4.12

Влияние природы исходных веществ на дисперсность палладия (по [33])

Номер образца	Содержание Pd, мас. %	Носитель	Исходное соединение Pd	$\frac{Pd_s}{Pd_t}$	Удельная поверхность Pd, м ² /г	Средний размер частиц, Å
1	0,9	SiO ₂	$C_5H_5 \rangle Pd$ $C_3H_5 \rangle Pd$	0,82	390	11
2	4,0	SiO ₂	Pd(π -C ₃ H ₅) ₂	0,55	260	16
3	1,0	Al ₂ O ₃	То же	0,81	380	11
4	4,0	Al ₂ O ₃	»	0,57	270	15
5	1,4	Al ₂ O ₃	$C_5H_5 \rangle Pd$ $C_3H_5 \rangle Pd$	0,80	380	11
6	3,8	Al ₂ O ₃	Pd(CH ₃ COO) ₂	0,75	350	12
7	3,6	Al ₂ O ₃	(C ₃ H ₅ PdCl) ₂	0,52	250	17

Примечание. Температура восстановления 300°C.

Зависимость дисперсности частиц металлов от природы носителя [33]

Металл	Содержание металла в катализаторе, вес. %	Температура восстановления, °C	Доля поверхностных атомов M_s/M_t	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃
Никель	4,5—5,9	600	0,65	0,85
Палладий	4,0	300	0,55	0,58
Платина	3,9—4,4	500	0,63	0,90

динений, подтверждена также рентгенографическим и термодесорбционным методами [33].

Сходные результаты получены и для палладиевых катализаторов (табл. 4.12). В этом случае также не наблюдается влияния химического состава металлоорганического соединения и носителя на дисперсность частиц палладия.

Данные по влиянию природы носителя на дисперсность Pt, Pd и Ni (табл. 4.13) показывают, что дисперсность палладиевых образцов не зависит от природы носителя. В случае никелевых и платиновых катализаторов образцы, полученные нанесением на оксид алюминия, значительно дисперснее, чем на силикагель.

Из изложенного можно заключить, что дисперсность активного компонента сорбционных катализаторов не зависит от природы носимого компонента: как неорганические, так и органические соединения позволяют получать высокодисперсные частицы.

3.3. Влияние концентрации активного компонента на его дисперсность и термостабильность

Для практического использования катализаторов большое значение имеет влияние концентрации активного компонента на его дисперсность и активность. Как показано выше, в зависимости от природы системы при изменении концентрации активного компонента дисперсность его может либо изменяться, либо оставаться постоянной. Рассмотрим кратко влияние концентрации активного компонента на его дисперсность в катализаторах, получаемых сорбционным методом.

Влияние концентрации платины в платиносиликагелевых катализаторах было изучено в работе [21] для трех образцов, различающихся способом приготовления. Содержание платины варьировали от 0,2 до 7 вес. %. Как видно из рис. 4.8, во всех трех случаях в интервале концентраций от 1 до 7 вес. % дисперсность платины одинакова. Понижение дисперсности при более низких концентрациях, возможно, связано с некоторой блокировкой частиц, а может быть, и с неточностями определения адсорбции при малых содержаниях Pt. Таким образом, дисперсность платины в платиносиликагелевых катализаторах, полученных адсорбционным методом, не зависит от

ее концентрации, а только от условий нанесения и последующей обработки [21].

Отсутствие влияния концентрации платины в катализаторе на ее дисперсность наблюдалось и в работе [19]. Как видно из приведенных ниже данных, при увеличении концентрации платины более чем в 40 раз дисперсность ее практически не изменялась (носитель — силикагель «Дэвисон 70»).

Содержание Pt, %	0,1	0,4	0,94	2,45	2,64	3,78	4,45
Поверхность Pt, м ² /г кат.	0,16	0,6	1,34	4,21	4,13	6,07	7,06
Средний размер частиц, Å	15	16	16	14	15	15	15

Близкие результаты наблюдались и в работе [10]: в этом случае при повышении содержания платины в образцах, полученных ионообменом с раствором аммиака платины, от 0,7 до 4,5% имеет место лишь небольшое снижение дисперсности платины, примерно на 25% (табл. 4.14).

Аналогичные результаты получены и при нанесении металлоорганических соединений. Как видно из рис. 4.10, при изменении содержания никеля в катализаторах, приготовленных адсорбцией π-аллилникеля, от нескольких десятых до ~13% величина поверхности никеля пропорциональна его содержанию, следовательно, дисперсность его частиц неизменна [27, 32].

Результаты изучения влияния концентрации палладия на его дисперсность (табл. 4.15) показывают, что увеличение содержания палладия в образцах, полученных нанесением бис-π-аллилпалладия и восстановленных при 25°C, от 1 до 4 вес. % не изменяет его дисперсности (O/Pd = 1). Повышение содержания палладия до 8 вес. % обуславливает снижение дисперсности до значения O/Pd, равного 0,75—0,8.

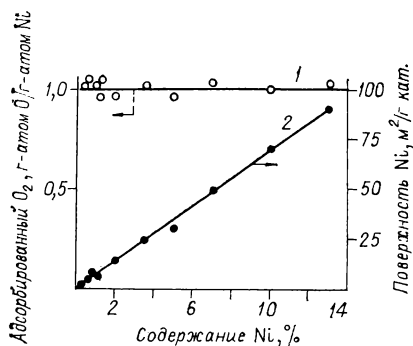


Рис. 4.10. Зависимость количества адсорбированного кислорода (1) и величины поверхности металлического никеля (2) от содержания никеля в катализаторе, полученном обработкой силикагеля бис-π-аллилникелем [27, 32].

Таблица 4.14

Влияние содержания платины на ее дисперсность в образцах платинированного силикагеля, полученных ионообменным нанесением из аммиака (по [10])

Содержание Pt, мас. %	Хемосорбция водорода, мкмоль/г	Отношение H/Pt	Величина поверхности Pt	
			м ² /г кат.	м ² /г Pt
0,7	22	1,2	2,9	400
1,5	41	1,0	5,4	360
2,5	53	0,8	7,0	280
4,5	105	0,9	13,9	310

Примечание. Величина поверхности в м²/г Pt рассчитана нами.

Таким образом, адсорбционное нанесение позволяет получать высокодисперсные катализаторы, у которых размер частиц активного компонента не зависит от его концентрации при изменении последней в интервале от 1 до 7—13 мас. %. Зависимость отсутствует, если в качестве сорбтива используются вещества как неорганической, так и органической природы.

Несколько отличные зависимости установлены в работах [34—38], в которых исследовали влияние условий приготовления и концентрации на дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия. Было изучено влияние следующих факторов: а) поверхностной концентрации платины; б) температуры предварительного прокаливания носителя; в) температуры восстановления платины из исходного соединения. Дисперсность платины характеризовали по адсорбции водорода отношением H/Pt , нанесение осуществляли пропиткой раствором H_2PtCl_6 , концентрацию Pt варьировали от 0,1 до 2 мас. %. Обнаружено, что в данных условиях на дисперсность платины, восстановленной при температурах 300—700°C, оказывают влияние ее концентрации в образце и величина поверхности носителя: при уменьшении содержания платины в катализаторе и увеличении размера поверхности оксида алюминия дисперсность платины возрастает. Обратная величина дисперсности $\frac{1}{H/Pt}$ (γ) пропорциональна поверхностной концентрации платины (рис. 4.11). Эту зависимость можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{H/Pt} = \frac{1}{(H/Pt)_0} + K_t C_{пов},$$

где K_t — константа кристаллизации платины на носителе; $\frac{1}{(H/Pt)_0}$ — постоянная, которая получается экстраполяцией прямой к нулевой концентрации платины на носителе. Константа K_t характеризует интенсивность снижения дисперсности при увеличении концентрации платины. Вели-

Т а б л и ц а 4.15
Зависимость дисперсности частиц палладия от его содержания в катализаторе [33]

Содержание Pd в катализаторе, мас. %	Носитель — Al_2O_3		Носитель SiO_2	
	г-атом O	г-атом Pd	г-атом O	г-атом Pd
		поверхность металла, м ² /г Pd		поверхность металла, м ² /г Pd
1	1,0	480	1,0	480
4	1,0	480	1,0	480
8	0,8	380	0,75	360

П р и м е ч а н и е. Поверхность SiO_2 250 м²/г, Al_2O_3 — 180 м²/г. Температура восстановления 25°C.

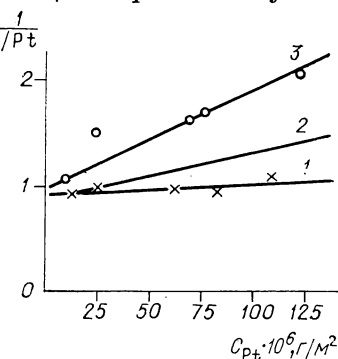


Рис. 4.11. Зависимость $\frac{1}{H/Pt}$ от поверхностной концентрации Pt при различных температурах прокаливания в токе водорода [34, 35].
Температура прокаливания, °C:
1 — 300; 2 — 500; 3 — 700.

чина $\frac{1}{(H/Pt)_0}$ практически не зависит от температуры прокаливания катализаторов. Величина K_t зависит от температуры прокаливания катализаторов в токе водорода. При 300°C K_t очень мала, поэтому дисперсность Pt в этом образце во всем диапазоне концентраций высокая. При температурах 500 и 700°C K_t и соответственно интенсивность спекания частиц платины существенно возрастают. Величина K_t зависит от поверхностной концентрации платины: в области очень низких концентраций (от 0,025 до 0,25 мас. %) она в 4—7 раз выше, чем в области до 2 мас. % [36].

Интересным свойством исследованных катализаторов является близкое к монодисперсному распределение частиц платины по размерам. В случае разбавленного образца почти 80 % частиц имеют размер меньше 10 Å. Увеличение поверхностной концентрации платины на порядок обуславливает изменение распределения: максимум числа частиц смещается в сторону больших размеров [35].

3.4. Влияние температуры прокаливания и газовой среды на дисперсность адсорбционных катализаторов

Для использования катализаторов большое значение имеет их термостойкость. Поэтому исследования изменения общей величины поверхности и дисперсности платины в катализаторах представляют большой интерес для оценки пригодности катализаторов в тех или иных реакциях, особенно протекающих при высоких температурах или подвергаемых окислительной регенерации.

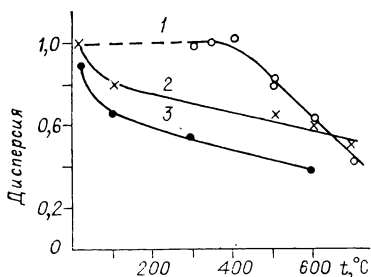
В предыдущем разделе частично были приведены результаты исследования термостойкости частиц платины в катализаторах Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂. Результаты эти противоречивы: в работах по изучению катализаторов типа Pt/SiO₂, полученных адсорбцией аммиака, платина была очень устойчива, дисперсность не изменялась даже после прокаливания при 600°C. В работах Зайдмана, напротив, фиксировалось уменьшение дисперсности уже после прокаливания при 500°C. Это указывает на большую прочность связи аммиаката с поверхностью носителя.

В работе [39] исследовали влияние температуры прокаливания на дисперсность Pt в алюмоплатиновом катализаторе, полученном нанесением на θ -Al₂O₃ адсорбцией из раствора бис- π -металлилплатины. Результаты измерений показали, что интенсивность изменения дисперсности зависит от среды, в которой производится спекание: в атмосфере водорода спекание протекает медленнее, чем в атмосфере воздуха.

Кроме концентраций и условий обработки на дисперсность влияет природа активного компонента. Так, в работах [29, 30] было исследовано влияние температуры восстановления на дисперсность частиц Ni, Pt и Pd, нанесенных на силикагель из металлоорганических соединений и содержащих ~4 % металла. Результаты (рис. 4.12)

Рис. 4.12. Влияние температуры восстановления на дисперсию металлов, нанесенных на силикагель через металлоорганические соединения Pt и Pd [29, 30].

1 — 4,5% Ni; 2 — 3,9% Pt; 3 — 4,0% Pd.



показывают, что наиболее термостойкими являются никелевые катализаторы, у которых высокая дисперсность сохраняется вплоть до температуры 400°C . Катализаторы на основе Pt и Pd обладают меньшей устойчивостью, заметное снижение дисперсности начинается уже при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ [29].

Большое влияние на дисперсность платины оказывает температура предварительного прокаливания носителя: наихудшей дисперсностью характеризуются образцы, полученные на основе гидроксида, наилучшей — образцы на основе Al_2O_3 , прокаленной при 700°C . По мнению авторов [37], повышенная скорость спекания платины в этих случаях обусловлена тем, что формирование частиц платины на поверхности Al_2O_3 с нестабильной структурой происходит одновременно с упорядочиванием структуры носителя, что облегчает диффузию атомов платины и соответственно рост ее частиц.

На термостойкость катализаторов одинакового состава существенное влияние оказывает также состав окружающей среды. Влияние температуры и продолжительности прокаливания в атмосфере кислорода, водорода или воздуха на дисперсность нанесенных платины, иридия и родия исследовано в работах [40—43]. Показано, что при прокаливании алюмоплатиновых катализаторов в атмосфере кислорода при температуре $\leq 600^\circ\text{C}$ имеет место повышение дисперсности частиц Pt (рис. 4.13). При температуре $\leq 500^\circ\text{C}$ степень изменения не зависит от продолжительности прокаливания; при более высоких температурах увеличение продолжительности от 1 до 16 ч обуславливает снижение дисперсности. Максимальная дисперсность достигается при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$. При температуре $> 600^\circ\text{C}$ дисперсность частиц снижается [40].

Повышение дисперсности при прокаливании в кислороде было подтверждено для частиц платины и обнаружено для иридия в работе [41], в которой изменение дисперсности частиц характеризовали относительной дисперсией D/D_0 , где D_0 — дисперсия свежего катализатора, а D — то же после термической обработки. Как видно из рис. 4.14, изменение относительной дисперсии при прокаливании в кислороде и водороде зависит как от температуры, так и от природы металла: в случае алюмоплатиновых катализаторов при прокаливании в атмосфере кислорода при температуре $500\text{—}550^\circ\text{C}$ наблюдается существенное повышение относительной дисперсии. При прокаливании в водороде возрастания величины D/D_0 не происходит, и повышение температуры вызывает только монотонное снижение ее (кривые 1, 2). В противоположность этому нанесенный иридий значительно устойчивее в атмосфере водорода, чем кислорода. Как вид-

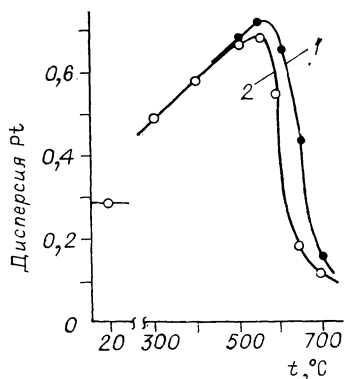


Рис. 4.13. Влияние температуры и продолжительности термической обработки на дисперсию Pt в катализаторе, содержащем 2% Pt/Al₂O₃ [40].

1 — продолжительность обработки 1 ч; 2 — 16 ч.

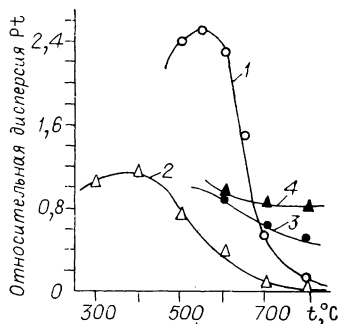


Рис. 4.14. Влияние термической обработки в кислороде (1, 2) и водороде (3, 4) на относительную дисперсию Pt [41].

1, 3 — катализатор 2% Pt/Al₂O₃; 2, 4 — 2% Ir/Al₂O₃.

но из рис. 4.14 (кривые 3 и 4), в атмосфере кислорода снижение дисперсности начинается уже при температуре 400°C, а при более высоких температурах происходит монотонное снижение D/D_0 . В атмосфере водорода, напротив, дисперсность частиц остается примерно постоянной: даже после прокаливания при 800°C она составляет $\sim 0,8 D/D_0$, в то время как после прокаливания при этой температуре в кислороде величина D/D_0 исчезающе мала. Сходные результаты получены и при прокаливании катализатора 1% Rh/Al₂O₃. При прокаливании в кислороде термостойкость исследованных катализаторов изменяется в следующей последовательности: Rh > Pt > Ir > (Ru), а в водороде — Ir \geq (Ru) > Rh > Pt. По мнению авторов [41], спекание в кислороде, вероятно, обусловлено переносом молекул оксида, а повышение дисперсии Pt и Ir — результат взаимодействия их оксидов с оксидом носителя.

На основании полученных результатов авторы [42] пришли к заключению, что повышение дисперсности частиц металла при прокаливании в кислороде может совершаться вследствие растрескивания крупных кристаллов Pt и малого угла смачивания между частицами оксида металла и носителя, а также, что более вероятно, благодаря существованию на поверхности двумерного слоя «жидкого» оксида. Спекание при нагревании в водороде происходит вследствие того, что оксид восстанавливается до металла, не смачивающего носитель³.

³ Более обоснованным представляется предположение о том, что редиспергирование частиц платины после прокаливания в присутствии кислорода обусловлено летучестью получающегося при этом оксида платины, сорбирующегося на свободных участках носителя и образующего при восстановлении новые кристаллиты Pt. В атмосфере водорода такой процесс не имеет места.

Большое влияние на поведение частиц металла в атмосфере кислорода оказывают примеси оксидов двухвалентных металлов. В работе [43] исследовано влияние оксидов Ca, Sr и Ba, нанесенных на η - Al_2O_3 , на термические свойства Pt и Ir. Носитель готовили пропиткой η - Al_2O_3 нитратами Ca и Sr или нитритом Ba с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием в течение 16 ч при 600°C до полного разложения нитратов. Полученные таким образом носители обладали величиной поверхности, близкой к поверхности исходного η - Al_2O_3 , рентгенограммы не показывали присутствия фазы оксидов IIА группы или алюминатов. Катализаторы готовили смачиванием носителя раствором H_2PtCl_6 в HCl (0,1 г металла/мл) с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием при 270°C в течение 4 ч.

Дисперсия исходного образца, содержащего 0,3% Pt на Al_2O_3 ($\text{H}/\text{Pt} = 1,26$), достаточно устойчива, она не изменяется после 4-часового прокаливании при 600°C. Однако при 650 или 700°C происходит существенное уменьшение: при 700°C уже через 15 мин H/Pt снижается до 0,31, что соответствует среднему размеру кристаллитов 36 Å. Рентгенографическое исследование этого же образца показало присутствие значительно больших кристаллитов (250—300 Å). Это указывает на бидисперсное распределение кристаллитов платины.

Иридиевые катализаторы, содержащие 0,3% Ir, спекаются значительно легче платиновых: после 4-часового прокаливании при 500°C отношение H/Ir составляет только 0,48, что соответствует среднему размеру кристаллитов Ir, примерно равному 23 Å. Рентгеновские измерения указывают на присутствие наряду с малыми значительно более крупных кристаллитов (170—250 Å). После прокаливании в атмосфере кислорода при 500°C оксиды Ca, Sr и Ba очень эффективно снижают спекание иридия. Например, после 4-часового прокаливании при 600°C образец, содержащий BaO, снизил отношение CO/Ir от 1,14 только до 1,03, в то время как катализатор $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, не содержащий оксидов IIА группы, при такой же обработке снизил величину CO/Ir от 1,32 до 0,15. Носитель $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ неэффективен; по мнению авторов [43], это обусловлено тем, что Mg не образует прикатов.

Стабилизирующая способность носителей существенно зависит от концентрации оксидов II группы. Например, в случае системы $\text{Ir}/\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ стабилизация достигается при содержании BaO ~ 325 мкмоль/г, когда нейтрализуются все кислотные центры на поверхности Al_2O_3 . По мнению авторов [43], сильное кислотно-основное взаимодействие предотвращает взаимодействие BaO с иридием до тех пор, пока концентрация BaO не привысит число кислотных центров на поверхности Al_2O_3 . Это подтверждается тем, что силикагель, не обладающий кислотными центрами, для стабилизации иридия требует значительно меньше BaO. Последний не только предотвращает дальнейшее спекание иридия, но и обуславливает редиспергирование уже сформировавшихся частиц. Схематическое изображение изменения дисперсности при прокаливании в кислороде ката-

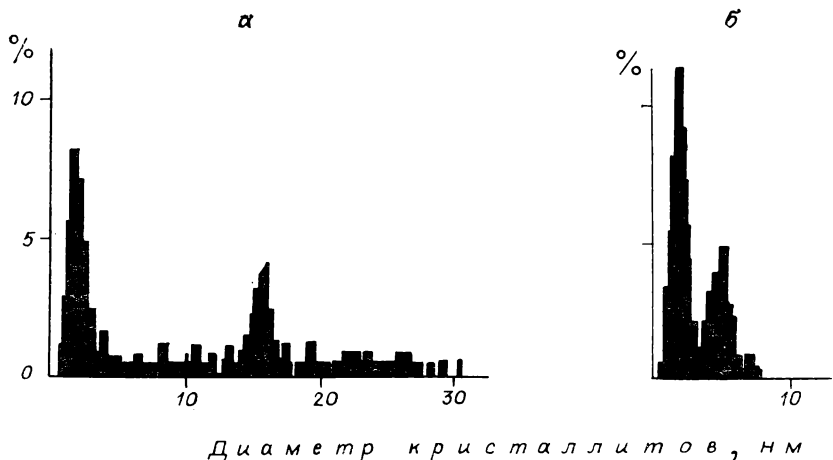


Рис. 4.15. Распределение частиц по размерам для образцов Ir/Al₂O₃ (а) и Ir/Al₂O₃—BaO (б). Температура прокаливания 600°C (по [40]).

лизаторов Ir/Al₂O₃ и Ir/Al₂O₃·BaO представлено на рис. 4.15, из которого видно, что повышение температуры прокаливания системы Ir/Al₂O₃ обуславливает значительный рост размеров кристаллитов иридия и расширение диапазона их величин. Введение в систему BaO позволяет получать значительно более дисперсные частицы иридия с более узким распределением. Кроме того, при прокаливании в атмосфере кислорода BaO индуцирует редиспергирование Ir в катализаторе [43].

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Важным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по объему гранулы. По характеру распределения активного компонента рядом исследователей [44] принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа.

В катализаторах I типа (рис. 4.16) активный компонент распределяется равномерно. Использование катализатора с таким распределением наиболее целесообразно для проведения медленных реакций, протекающих в кинетической области. У катализаторов II типа (так называемых «корочковых») активный компонент сосредоточен у периферии гранулы. Такое распределение пригодно для проведения быстрых реакций, при которых внутренняя часть зерна все равно не используется из-за диффузионного торможения. У катализаторов III типа активный компонент сконцентрирован в центре гранулы (см. рис. 4.16) — «яичный желток». Их целесообразно применять в условиях интенсивного абразивного износа или отравле-

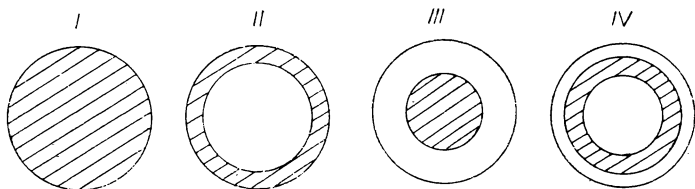


Рис. 4.16. Схематическое изображение распределения нанесенного компонента [44].

ния катализатора. У катализаторов IV типа активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна. Такое распределение полезно, когда центральная часть зерна не используется из-за диффузионных ограничений, а внешняя часть подвергается отравлению или интенсивному истиранию.

В зависимости от назначения катализатора целесообразно как равномерное, так и неравномерное распределение. В первом случае образуются более дисперсные и термостойкие катализаторы. Обычно применяют катализаторы с равномерным распределением активного компонента. Но когда реакция протекает в диффузионной области и активный компонент, находящийся во внутренней части гранулы, используется не полностью, более целесообразным может оказаться неоднородное распределение II типа. Катализаторы III и IV типов широкого практического применения, по-видимому, пока не получили.

В зависимости от типа катализатора и характера взаимодействия носителя с реакционной средой механизм образования неравномерности распределения различен: в случае катализаторов сорбционного типа формирование распределения активного компонента происходит на стадии пропитки, и в процессе удаления растворителя на стадии сушки существенные изменения распределения активных компонентов (или их предшественников) не имеют места. При нанесении несорбирующегося соединения первоначально имеет место макрооднородное распределение, однако в процессе сушки вследствие капиллярного перемещения раствора происходит существенное изменение распределения растворенного вещества внутри порового пространства носителя.

4.1. Распределение активного вещества в системах с неадсорбирующимися компонентами

В ряде работ показано, что при сушке пропиточных катализаторов часть внесенного вещества выносится из порового пространства носителя в макропоры или на внешнюю поверхность гранул. Например, для модельных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CsCl}$ найдено, что при сушке от 30 до 50 % введенной соли кристаллизуется в макропорах носителя. Размер образующихся кристалликов $\text{NaCl} \sim 1000 \text{ \AA}$ и $\text{CsCl} \sim 500 \text{ \AA}$ [45].

Химическая природа носителя оказывает существенное влияние. Для обеих солей доля выносимой фазы убывает в ряду: силикагель > алюмокремневый катализатор > γ - Al_2O_3 .

Исследование влияния пористой структуры носителя на количество соли, кристаллизующейся вне гранулы, показало, что доля NaCl , кристаллизующейся в свободном объеме, не зависит от пористой структуры носителя. Для CsCl распределение соли между порами носителя и свободным объемом определяется преобладающим размером пор.

На распределение солей в порах носителя, даже при отсутствии сорбции, оказывают влияние химические свойства системы соль — носитель и пористые характеристики носителя. Распределение солей в носителях характеризуется следующими рядами по убыванию доли кристаллической фазы [45]: 1) на γ - Al_2O_3 (преобладающий радиус пор 90 Å) $\text{KCl} > \text{RbCl} > \text{NaCl} > \text{CsCl} \gg \text{LiCl}$; RbNO_3 , $\text{NaNO}_3 > \text{CsNO}_3 \gg \text{KNO}_3$, LiNO_3 ; 2) на SiO_2 (20 Å) $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CsCl}$, LiCl ; CsNO_3 , $\text{RbNO}_3 \gg \text{NaNO}_3$, KNO_3 , LiNO_3 .

Доля соли, выносимой из объема на периферию гранулы, зависит от концентрации раствора: с увеличением последней возрастает. На перераспределение нанесенного вещества и соответственно долю кристаллической фазы и размер кристаллитов, образующихся при сушке, оказывает влияние пористая структура носителя. Так, согласно [46] для ряда исследованных носителей эти характеристики определяются величиной параметра $H = C_0 V_{\Sigma} / C_{\text{н}} V_{\text{п}}$, где C_0 и $C_{\text{н}}$ — начальная концентрация пропиточного раствора и концентрация насыщенного раствора при температуре сушки, V_{Σ} — суммарный объем пор, $V_{\text{п}}$ — объем пор, соответствующий нижней точке петли гистерезиса на изотерме адсорбции паров растворителя. Обработка экспериментального материала, полученного в [45], показала, что при $H < 1$ перераспределение отсутствует. В области $1 < H < 4$ с увеличением H доля вынесенной фазы довольно быстро возрастает. Зависимости доли кристаллической фазы от параметра H для образцов, полученных на основе хлоридов и нитратов цезия, рубидия и калия, одинаковы (рис. 4.17, кривая 1); доля кристаллической фазы в образцах, содержащих соль натрия, меньше (рис. 4.17, кривая 2), а в случае солей лития выноса соли на внешнюю поверхность не наблюдалось. Одновременно происходит увеличение среднего размера кристалликов солей (рис. 4.18). По оценке авторов [46], доля соли, перенесенной по объемному механизму капиллярными силами при сушке, достигает 80% для нитратов и хлоридов цезия, рубидия и калия, 70% — в случае солей натрия и практически равна нулю для солей лития. Результаты такого анализа позволяют оценить предполагаемое распределение неадсорбирующихся веществ в носителях различной природы на основе знаний их пористой структуры и свойств раствора.

На перераспределение соединения активного компонента пропиточных катализаторов наряду с прочими факторами существенное влияние оказывает вязкость пропиточного раствора, что было под-

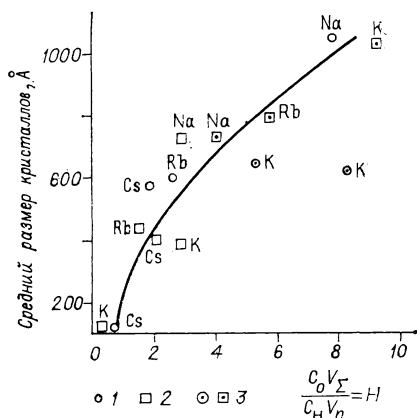
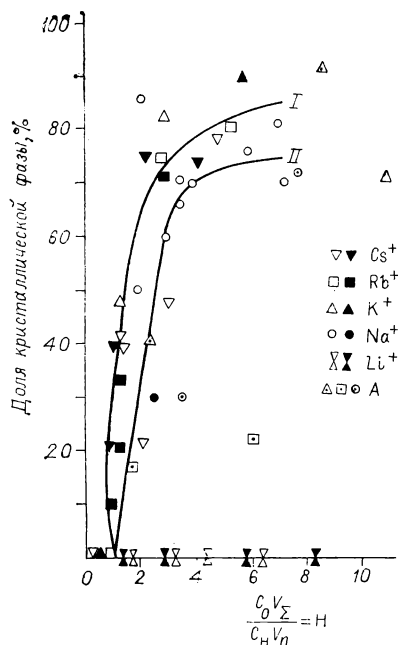


Рис. 4.18. Зависимость среднего размера кристаллов от параметра осаждения H (по [46]).

1 — нитраты; 2 — хлориды; данные получены после сушки при 110°C ; 3 — после сушки при 20°C .

Рис. 4.17. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы от параметра осаждения H (по [46]).

Светлые точки — хлориды, темные — нитраты; данные получены после сушки при 110°C ; А — после сушки при 20°C .

робно исследовано в работе [47] на примере системы $\text{Cu} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы получали пропиткой носителя раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (вязкость 1,5 сП) и аммиачным раствором $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ (вязкость 3,5 сП). В первом случае образуется корочное распределение, во втором — несколько более равномерное. Авторы считают, что миграция активного компонента к поверхности гранулы обусловлена вязким течением пропиточного раствора под влиянием капиллярных сил. Так как скорость вязкого течения приблизительно обратно пропорциональна вязкости жидкости, то увеличение вязкости должно повышать однородность распределения активного компонента. Действительно, при введении в пропиточный раствор гексаэтилцеллюлозы, повышающей вязкость, наблюдалось увеличение равномерности распределения CuO внутри пор носителя. В результате повысилась активность катализатора в реакции окисления оксида углерода. Кроме того, электронно-микроскопическим методом обнаружено изменение формы частиц CuO .

Вынос наносимого компонента из объема на внешнюю поверхность гранул наблюдался также в работе [48], в которой исследовали влияние условий получения на концентрационный профиль, образующийся при сушке сферических гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанных водным раствором хлорида никеля. Характер распределения сильно зависит от концентрации NiCl_2 и интенсивности сушки: увеличение скорости сушки уменьшает вынос пропиточного раствора на внеш-

ную поверхность гранулы. Авторы нашли, что распределение активного компонента можно изменять введением в пропиточный раствор азотной кислоты. Концентрация HNO_3 контролирует ширину полосы, свободной от активного компонента, а концентрация NiCl_2 контролирует профиль ядра.

4.2. Распределение активного компонента в катализаторах сорбционного типа и его регулирование

Как показано выше, распределение активного компонента в катализаторах сорбционного типа формируется на стадии пропитки, последующие же этапы приготовления — сушка и прокаливание — влияют мало. Регулировать распределение активного компонента в желаемом направлении также следует на стадии пропитки. Это можно осуществлять различными путями: изменением концентрации соединения активного компонента в пропиточном растворе; изменением продолжительности взаимодействия носителя с пропиточным раствором; введением добавок соединений, конкурирующих за адсорбционноспособные места на поверхности носителя. Рассмотрим некоторые работы, посвященные исследованию образования и модифицирования распределения активного компонента в грануле катализатора.

Окисные алюмомедные катализаторы. В тех случаях, когда катализатор предназначается для проведения быстрых реакций, целесообразно использовать образцы с неравномерным распределением активного компонента — корочным. Примером могут служить окисномедные катализаторы, получаемые нанесением меди, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или аммиачного комплекса карбоната меди (АККМ), на носитель, в частности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с последующей сушкой и прокаливанием. В работах [49, 50] исследовали влияние природы исходного соединения, его концентрации и других условий на распределение оксида меди.

Исследование распределения активного компонента визуально и с помощью электронного зонда показало, что при взаимодействии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с раствором как $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, так и АККМ вблизи внешней поверхности гранулы образуется слой (корка) черного цвета, содержащий до 20% CuO . Внутренняя часть гранулы имеет зеленовато-голубоватый цвет и содержит до 7 вес. % CuO . Рентгенографически установлено, что внешний слой образцов (корка) состоит из CuO и $\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$. Внутренняя часть катализатора содержит только 7,5% CuO , остальное твердый раствор CuAl_2O_4 в Al_2O_3 . Распределения оксида меди по сечению гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 4.19 и 4.20, из которых видно, что в образцах, полученных пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-1 диаметром 5 мм, толщина корки составляет ~1 мм. Эта величина зависит от ряда причин, в том числе от структуры носителя и концентрации пропиточного раствора: с повышением концентрации Cu^{2+} в растворе толщина пленки увеличивается. Температура сушки оказывает незначительное влияние.

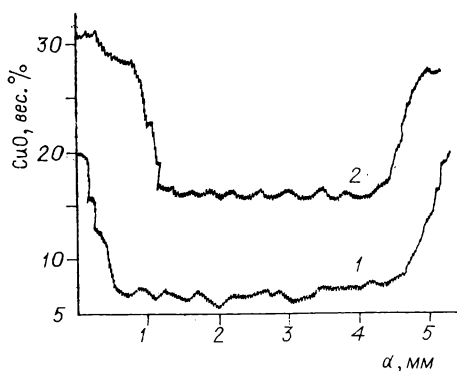


Рис. 4.19. Распределение CuO в алюмомедных катализаторах по толщине корки [49].
1 — корочный, приготовленный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-1; 2 — опытно-промышленная партия ИК-12-1.

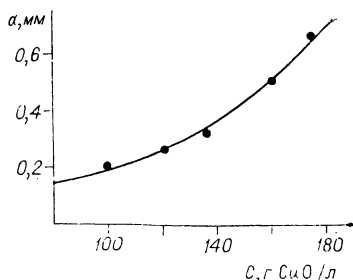


Рис. 4.20. Зависимость толщины корки оксида меди от концентрации пропиточного раствора АКМС [49].

Алюмохромовые катализаторы. В очень интересной работе [51] было исследовано влияние условий пропитки, природы и концентраций растворенных соединений и других факторов на распределение Cr(III) в сферических гранулах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследование проводилось методом электронного микроанализа.

Результаты (рис. 4.21) показывают, что распределение наносимого компонента зависит от объема раствора, используемого для пропитки, концентрации пропиточного раствора и числа пропиток. При нанесении хромовой кислоты, растворенной в объеме, не достаточном для заполнения всего пористого пространства, наблюдается резкая неравномерность распределения по слою (см. рис. 4.21, а, кривая 1), значительная часть гранулы вовсе не содержит нанесенного вещества. Если объем раствора равен объему пор, то также имеет место неравномерность распределения, однако доля объема гранулы, не содержащая хром, существенно меньше, чем в предыдущем случае. Рас-

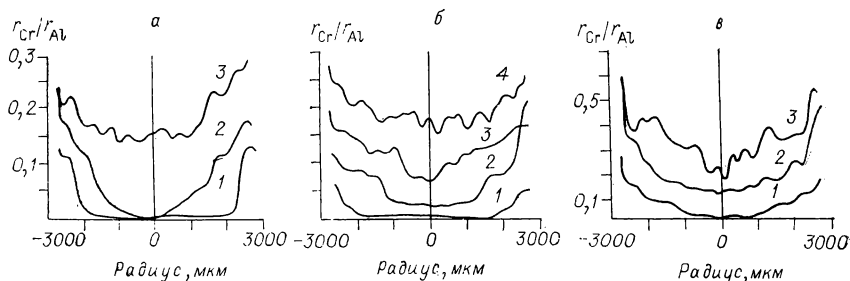


Рис. 4.21. Зависимость распределения наносимого компонента в зависимости от объема раствора хромовой кислоты (а), концентрации раствора хромовой кислоты (б) и числа пропиток (в) 51.

а) 1 — недостаток раствора хромовой кислоты; 2 — объем раствора хромовой кислоты равен объему пор; 3 — избыток раствора хромовой кислоты (1/2 объема пор); б — концентрация, М: 1 — 0,4, 2 — 1,7; 3 — 3,3; 4 — 5,0; в) 1 — одна пропитка; 2 — две; 3 — три.

пределение, наиболее близкое к равномерному, образуется в процессе пропитки избыточным количеством раствора (кривая 3). Однако авторы считают, что оптимальным методом является пропитка «по объему пор».

На рис. 4.21, б показано влияние концентрации CrO_3 на концентрационный профиль хромовой кислоты при пропитке ее по объему пор. Как видно, при малом содержании CrO_3 в пропиточном растворе имеет место резкая неоднородность распределения: при пропитке 0,4 М раствором (см. рис. 4.21, б, кривая 1) центральная часть гранулы не содержит наносимого компонента. По мере увеличения концентрации раствора неоднородность постепенно уменьшается.

Такие же результаты получают и при повторных пропитках с промежуточными сушкой и прокаливанием (см. рис. 4.21, в). После трехкратной пропитки неоднородность хотя и наблюдается, однако центральная часть гранулы содержит уже значительное количество активного компонента. Аналогичные зависимости имеют место и при нанесении хрома из раствора азотнокислой соли.

Алюмоплатиновые катализаторы. В связи с большим народнохозяйственным значением алюмоплатиновых катализаторов превращения углеводородов исследованию формирования распределения платины в грануле посвящено много работ.

Как и в предыдущем случае, при внесении носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в раствор соединения платины (H_2PtCl_6 или аммиакат) происходит сорбция с образованием слоя корочного или «ядерного» типа. Такое распределение не является оптимальным для проведения реакции превращения углеводородов, поэтому исследователи уделяют много внимания изучению закономерностей модифицирования распределения Pt по грануле катализатора.

Эффективный способ изменения концентрации Pt по зерну катализатора — введение в раствор при нанесении вещества-конкурента, т. е. такого, которое также адсорбируется носителем. Скорость сорбции при этом замедляется, а зона локализации Pt расширяется. В работах [52—54] в качестве конкурента использовали HCl. Было исследовано влияние количества и способа введения конкурента на распределение платины по сечению гранулы катализатора. Результаты работы [53] показаны на рис. 4.22, из которого видно, что при нанесении H_2PtCl_6 из водного раствора глубина проникновения Pt в гранулу составляет всего 0,3 мм. При введении в раствор H_2PtCl_6 соляной кислоты с концентрацией 0,1 н, область, содержащая Pt, расширяется до $\sim 0,5$ мм. Выравнивание концентрации платины по сечению зерна достигается только при содержании в растворе не менее 0,2 н. HCl. При этом безразлично, вносилась ли HCl одновременно с H_2PtCl_6 или образец предварительно обрабатывался раствором 0,2 н. HCl (кривые 3 и 4). Однако в другой работе при исследовании влияния порядка нанесения Pt и уксусной кислоты было показано, что целесообразнее вначале насыщать носитель кислотой, а затем пропитывать раствором H_2PtCl_6 , так как скорость сорбции тогда возрастает. Это, вероятно, обусловлено частичным раство-

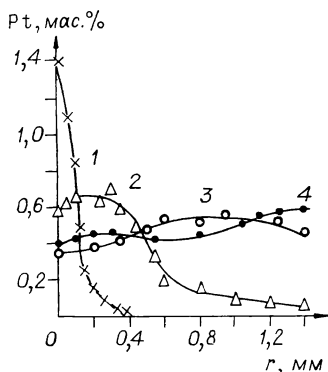


Рис. 4.22. Радиальные профили концентрации платины по сечению гранул алюмоплатиновых катализаторов, приготовленных нанесением 0,55% Pt [53].

1 — из водного раствора H_2PtCl_6 без конкурента; 2, 3 — из раствора H_2PtCl_6 в 0,1 н. и 0,2 н. HCl соответственно; 4 — из водного раствора H_2PtCl_6 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработана 0,2 н. HCl .

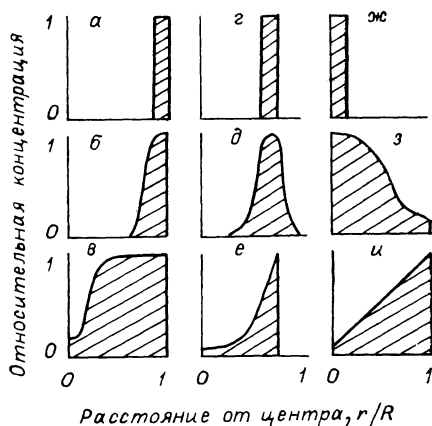


Рис. 4.23. Типы распределения платины в гранулах Al_2O_3 [57].

а — внешняя оболочка (корка), четко ограниченная; б — внешняя оболочка диффузная; в — внешняя оболочка, диффузная к центру; г — внутренняя оболочка, четко ограниченная; д — внутренняя оболочка диффузная; е — внутренняя оболочка, диффузная к центру; ж — четко ограниченное ядро; з — диффузное ядро; и — линейное увеличение концентрации Pt от центра.

рением поверхностного слоя Al_2O_3 и увеличением размера пор в результате обработки носителя уксусной кислотой [52].

Подробное исследование влияния природы кислоты на статическую обменную емкость (СОЕ) оксида алюминия показало, что при сорбции кислот на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионный обмен сопровождается нейтрализацией гидроксильных групп на поверхности. По величине СОЕ исследованные в [55] кислоты можно расположить в следующий ряд: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{PtCl}_6 > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCl} > \text{HReO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4$. По мнению авторов [55], этот ряд дает возможность предвидеть влияние той или иной кислоты на сорбцию и распределение активного компонента в грануле катализатора. Исследованные кислоты можно разделить на три группы: 1) кислоты, по которым Al_2O_3 имеет СОЕ больше, чем по активному компоненту; в присутствии таких конкурентов достигнуть равномерного распределения активного компонента по объему гранулы не удалось; 2) кислоты, по которым $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет меньшую СОЕ, чем по активному веществу, и которые позволяют достичь равномерного распределения; 3) органические кислоты, которые оказывают меньшее конкурентное влияние, чем минеральные [55]. В работе [56] в качестве конкурента использовали уксусную кислоту. Так же, как и в других работах, было показано, что в присутствии конкурента адсорбционная способность носителя в отношении H_2PtCl_6 снижается: если полное извлечение H_2PtCl_6 из чистого раствора происходит в течение нескольких минут, что при добавлении уксусной кислоты степень извлечения H_2PtCl_6 уменьшается и, следовательно,

Влияние добавки уксусной кислоты на свойства алюмоплатиновых катализаторов (по [56])

Номер образца	Содержание CH_3COOH в растворе H_2PtCl_6 , мас. %	Содержание Pt, г/л		Доля связанной H_2PtCl_6 , % от общего количества		O/Pt	Pt*/Pt
		в исходном растворе	в маточном растворе	химически	физически		
1	0	1,8	0,01	99	1	0,19	0,38
2	2	1,8	0,01	99	1	—	—
3	5	2,25	0,7	87	13	0,36	0,72
4	10	2,40	1,1	73	27	0,38	0,7
5	25	2,60	1,4	65	35	0,22	0,44

Примечание. Общее содержание Pt 0,35—0,36 мас. %; O/Pt — отношение числа адсорбированных атомов кислорода к общему числу атомов платины; Pt*/Pt — дисперсия: отношение числа атомов Pt, доступных для адсорбции, к общему числу атомов Pt.

концентрация ее в маточном растворе возрастает. Вследствие этого платина в носителе находится частично в сорбированном состоянии, а частично в растворе, содержащемся в объеме пор носителя, т. е. образуется катализатор смешанного сорбционно-пропиточного типа. При последующих операциях прокаливания и восстановления часть платины, возникающая из растворенной H_2PtCl_6 , образует более грубодисперсные и легче спекающиеся частицы, чем из хемосорбированной. Благодаря этому по мере увеличения концентрации уксусной кислоты в растворе H_2PtCl_6 наблюдается оптимум дисперсности платины соответственно каталитической активности (табл. 4.16).

В обширном исследовании авторы [57] различают 9 типов распределения платины, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.23). В катализаторах, характеризующихся четкой границей раздела между областью, покрытой платиной, и областью без нее (а, г и ж), ширина полосы, занятой платиной, и ее положение зависят от природы добавки: за исключением плавиковой, уксусной и винной кислот, все добавки через 1 ч пропитки образуют резко ограниченный профиль (тип 1). В присутствии лимонной и винной кислот образуется внутренняя оболочка, а при добавке цитрата натрия — ядро. Через 22 ч в присутствии добавок AlCl_3 , HCl , NaCl , NaF , NaNO_3 и бензоата натрия внутренняя граница полосы платины смещается к центру гранулы. Это указывает на почти полную необратимость адсорбции H_2PtCl_6 на Al_2O_3 . Значительное влияние продолжительности взаимодействия носителя с пропиточным раствором наблюдалось при введении добавок NaBr , HNO_3 , Na_3PO_4 , лимонной, уксусной и винной кислот, а также цитрата натрия. Но только в присутствии уксусной кислоты через 22 ч достигается равновесие.

Влияние добавок NaBr и лимонной кислоты на распределение платины по сечению сферической гранулы показано на рис. 4.24,

из которого видно, что эти добавки оказывают противоположное действие: в присутствии NaBr концентрация Pt равномерно убывает от периферии гранулы к центру, а в присутствии лимонной кислоты, наоборот, значительная доля Pt сосредоточивается вблизи центра гранулы и по мере приближения к поверхности снижается. На этом основании авторы [57] сделали заключение о целесообразности использования для пропитки трехкомпонентного раствора, содержащего NaBr, лимонную кислоту и H_2PtCl_6 , в этом случае удалось получить равномерное снижение концентрации платины от центра к периферии гранулы.

Следует, однако, иметь в виду, что высокая концентрация лимонной кислоты существенно снижает поглощение платины из пропиточного раствора, поэтому при приготовлении катализаторов надо регулировать концентрацию ее в таких пределах, чтобы, с одной стороны, достигалась достаточная подвижность платины, а с другой — сорбция ее оставалась еще достаточной для получения заданной концентрации Pt в катализаторе.

5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА БИЭЛЕМЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последние годы бурно развиваются исследования свойств и методов получения катализаторов, содержащих два переходных элемента, у которых активный компонент является комбинацией элементов IV—VII и VIII групп на носителях. Катализаторы такого типа широко используются для проведения реакций превращения углеводородов и поэтому представляют как теоретический, так и практический интерес.

Носителями таких катализаторов могут быть различные оксиды, в частности активный оксид алюминия, который обладает рядом ценных свойств: высокоразвитой и термостойкой поверхностью, высокой прочностью, способностью к ионообмену и т. п.; кроме того, в ряде процессов он также принимает участие в реакции. В качестве исходных веществ используются соли или кислоты, а также металлоорганические соединения соответствующих элементов. Катализаторы можно готовить совместной пропиткой смешанным раствором исходных веществ с последующей сушкой, прокаливанием и, если нужно,

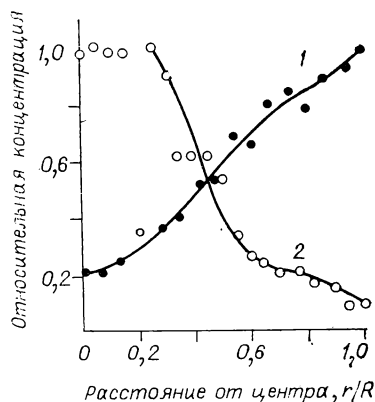


Рис. 4.24. Распределение платины при пропитке шариков $\gamma-Al_2O_3$ растворами H_2PtCl_6 с добавками (по [57]).

Продолжительность пропитки 24 ч; содержание платины в гранулах 0,5 мас. %; 1 — добавка NaBr; молярное отношение NaBr : Pt = 1,77 : 1; 2 — добавка лимонной кислоты (CA); молярное отношение CA : Pt = 5,31 : 1.

восстановлением и последовательной пропиткой растворами отдельных компонентов с промежуточной сушкой и прокаливанием.

Наблюдавшееся многими авторами изменение каталитической активности и селективности может быть обусловлено как взаимодействием между компонентами с образованием сплава или кластеров, так и полифункциональным действием возникающей полиметаллической системы.

В настоящем разделе мы рассмотрим несколько примеров влияния состава и способа приготовления биметаллических катализаторов, главным образом на основе платины и некоторых элементов IV—VII групп, на их физические и каталитические свойства.

Биметаллические катализаторы готовят двумя методами: пропиткой раствором смеси солей и раздельным нанесением из растворов солей. Особенно подробно изучен способ приготовления различных биэлементных катализаторов последовательным сорбционным нанесением из растворов элементоорганических веществ.

5.1. Платинооловянные катализаторы

Эти катализаторы в последнее время широко исследуются в связи с их интересными каталитическими свойствами. Так, в цикле работ [58—60] изучены свойства платинооловянных катализаторов, нанесенных на цинкалюминиевую и алюмомагниеую шпинели, в реакциях дегидрирования низших парафинов. Носители получали прокаливанием смеси псевдобемита и оксидов при 1000°C. Катализаторы готовили пропиткой носителя водными растворами H_2PtCl_6 или комплекса ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2$) в соотношении $\text{Pt} : \text{Sn} = 1 : 5$ с последующей сушкой на воздухе. Синтезированные носители представляли собой хорошо окристаллизованную шпинель с примесью свободного оксида цинка. Результаты исследования показали, что предварительная обработка образцов в восстановительной среде обуславливает дезактивацию катализаторов вследствие восстановления ZnO и образования сплава платины с цинком, не обладающего каталитической активностью. Активация в воздухе и водяном паре затрудняет образование цинкплатиновых сплавов и восстанавливает активность катализаторов [58].

Введение олова в состав платиношпинельного катализатора обуславливает значительное увеличение его активности и избирательности действия в реакции дегидрирования бутана. Авторы [58] объясняют это образованием платинооловянного сплава. Этот вывод базируется на детальном исследовании структуры образующегося катализатора и ее изменения в процессе реакции и активирования. Так, в работе [59] методом РФА было установлено, что в процессе реакции и активации происходит образование платинооловянного сплава состава Pt_3Sn , и для катализаторов с отношением $\text{Pt} : \text{Sn} = 1 : 1$ твердый раствор включает не более 10% от содержавшегося олова. Остальное олово, по-видимому, находится в высокодисперсном состоянии, вследствие чего не фиксируется на рентгенограммах [58]. Дальнейшие исследования с привлечением метода мессбауэров-

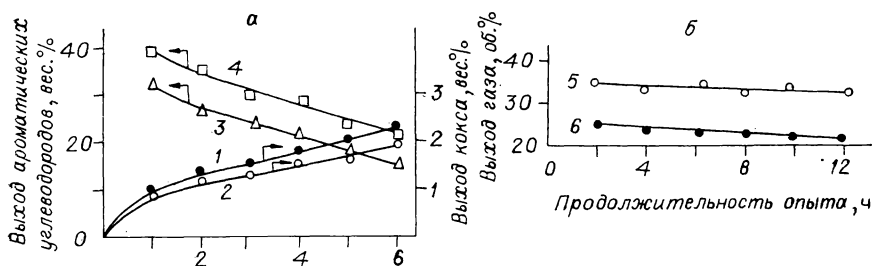


Рис. 4.25. Влияние состава катализаторов и продолжительности опыта на выход продуктов превращения *n*-гептана — ароматических углеводородов и кокса (а), газа (б) (по [61]).

1, 3, 5 — катализатор 0,6% Pt/Al₂O₃; 2, 4, 6 — катализатор 0,6% Pt + 0,35% Sn.

ской спектроскопии позволили установить состав сплава Pt — Sn, состав активного компонента и роль стадий предварительного восстановления и окисления. Оказалось, что платина образует с оловом ряд сплавов: PtSn, Pt₂Sn₃ и PtSn₂; все эти соединения каталитически неактивны. При прокаливании в воздухе комплексы распадаются на Pt⁰ и SnO₂. В процессе дегидрирования Sn⁴⁺ восстанавливается до Sn²⁺, который реагирует с платиной, образуя комплекс Pt₃Sn, являющийся активным компонентом катализатора [58, 59].

Значительное число исследований посвящено изучению платинооловянных систем, нанесенных на оксид алюминия. Сравнение активности и селективности алюмоплатиновых и оловоалюмоплатиновых катализаторов (рис. 4.25) в реакции превращения *n*-гептана показало, что введение олова в состав алюмоплатинового катализатора увеличивает выход ароматических углеводородов, снижает выход кокса и газообразных продуктов реакции, а также повышает стабильность катализатора во времени [61]. Значительные изменения селективности в реакции конверсии *n*-гексана наблюдались также в работе [29]. При введении олова в платиносиликагелевый катализатор увеличивается выход бензола и уменьшается выход продуктов гидрогенолиза (рис. 4.26). В случае алюмоплатиновых катализаторов имеет место увеличение выхода продуктов дегидрирования и снижение выхода бензола и продуктов гидрогенолиза.

На основании известного факта, что для повышения дисперсности платины (и других металлов) ее сплавляют с легкоплавкими металлами, например оловом, авторы [61] объясняют наблюдаемые изменения свойств катализаторов повышением дисперсности платины.

Адсорбционные и каталитические свойства зависят не только от состава, но и от способа приготовления: при одинаковом содержании активного компонента и в одинаковых условиях проведения реакции образцы, полученные пропиткой носителя раствором PtCl₄ + SnCl₄, менее активны, чем образцы, полученные адсорбцией Pt⁴⁺ на предварительно нанесенный ион Sn²⁺ (рис. 4.27). Порядок нанесения влияет и на характер адсорбции компонентов поверх-

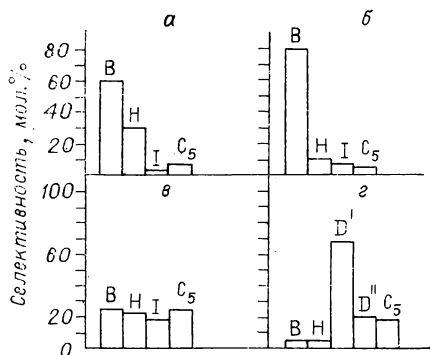


Рис. 4.26. Состав продуктов превращения *n*-гексана при 550°C на катализаторах Pt/SiO₂ (а), (Sn + Pt)/SiO₂ (б), Pt/Al₂O₃ (в) и (Pt + Sn)/Al₂O₃ (г) [29].

В — бензол; И — изогексан; C₅ — метилциклопентан; Н — продукты гидрогенолиза; D' — гексаны; D'' — гексадиены.

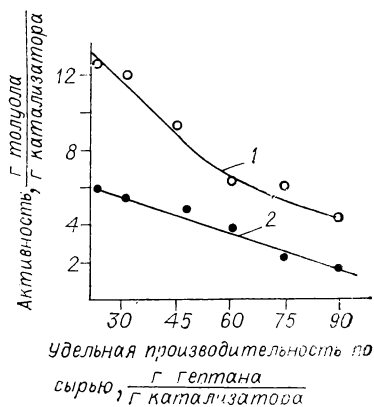


Рис. 4.27. Активность а) южно-платиноооловянного катализатора (0,5% Pt + 0,5% Sn) в реакции риформинга *n*-гептана [62].

1 — катализатор синтезирован раздельным нанесением PtCl₄ и низковалентных ионов олова; 2 — синтезирован «традиционным» методом — пропиткой раствором смеси солей.

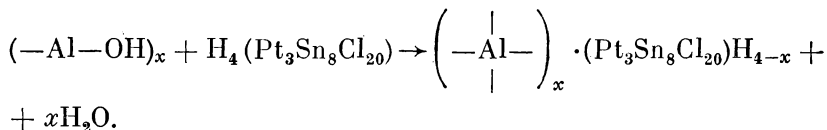
ностью носителя: при пропитке носителя раствором PtCl₄ + SnCl₄ наблюдалось замедление сорбции платины; при сорбции Pt носителем, на поверхность которого предварительно были нанесены ионы Sn²⁺, наоборот, наблюдалось увеличение скорости сорбции ионов Pt [62].

В другой работе [63] Pt—Sn образцы получали последовательным нанесением олова, а затем платины на γ-Al₂O₃. После сушки образцы восстанавливали водородом при 550°C. Результаты исследования показали, что на кривых РРА восстановленных катализаторов отсутствуют пики, соответствующие фазе металлического олова, ионы которого внедрены в октаэдрические вакансии шпинельной решетки γ-Al₂O₃; размер частиц Pt составляет ~10 Å. Из анализа спектров ЯГР следует, что в решетку внедряется примерно 60% наличного количества ионов олова; остальная часть взаимодействует с платиной.

На основании этих результатов авторы [63] предполагают, что поверхностные ионы Sn(II) являются центрами стабилизации дисперсных частиц платины. Сопоставление свойств катализаторов, полученных разными способами, позволило авторам [62] сделать заключение, что каталитические свойства Pt—Sn комплексов не зависят от способа получения, однако предварительное нанесение низковалентного компонента на поверхность носителя обеспечивает большую степень взаимодействия между компонентами активной фазы. В отличие от авторов [58—60] Дуплякин и сотр. считают, что активным компонентом платиноооловянных катализаторов является не сплав платины с оловом, а «поверхностные соединения», состоящие из кластеров нульвалентной платины, взаимодействующих с за-

крепленными на поверхности оксида алюминия ионами олова [62].

Получение платинооловянных катализаторов возможно не только из индивидуальных хлоридов, но и нанесением платинооловянного соединения состава $H_4(Pt_3Sn_8Cl_{20})$. Изучению физических и каталитических свойств катализаторов, полученных таким способом, посвящены работы [63—66]. Катализаторы готовили пропиткой $\Psi-Al_2O_3$, предварительно прокаленного в вакууме при $600^\circ C$, раствором $H_4(Pt_3Sn_8Cl_{20})$ и ацетоне. При этом происходит необратимая сорбция комплекса носителем, которую можно выразить следующей схемой:



Продукт сушили и восстанавливали водородом при $500-600^\circ C$. Полученные катализаторы исследовали электронно-микроскопическим, адсорбционным методами и по спектрам ЯГР (табл. 4.17). Кроме того, исследовали активность в ряде реакций превращения углеводов.

Измерения показали, что в процессе восстановления происходит распад исходного комплекса и все ионы олова связываются с поверхностью носителя. Атомы Pt^0 , возникающие при распаде комплекса, стабилизируются взаимодействием с поверхностными ионами $Sn(II)$, благодаря чему образуются частицы весьма малого размера, в которых все атомы являются поверхностными.

Вывод об увеличении дисперсности платины при введении в состав катализатора олова подтверждается прямыми электронно-микроскопическими измерениями, проведенными Зайковским и соавт.

Т а б л и ц а 4.17

Сравнение дисперсности платины в алюмоплатиновых и оловоалюмоплатиновых катализаторах, определенной по хемосорбции и электронно-микроскопическим методом (по [64])

Исходное соединение	Состав катализатора, %	Дисперсность платины	Средний размер частиц платины (А) по	
			хемосорбции	электронной микроскопии
$Pt(C_4H_7)_2$	4,4Pt	0,8	11	13
H_2PtCl_6	4,9Pt	0,5	17	—
$Pt(SnCl_3)_2Cl_2^{2-}$	1,7Pt+2,2Sn	0,9	10	10
$Pt_3Sn_8Cl_2^{4-}$	2,5Pt+4,2Sn	1,0	9	10
$Pt(SnCl_3)_5^{3-}$	2,7Pt+4,0Sn	0,9	10	10
$(SnCl_2 + H_2PtCl_6)$	2,0Pt+1,6Sn	—	—	18

П р и м е ч а н и е. Носитель — Al_2O_3 . Температура восстановления $600^\circ C$.

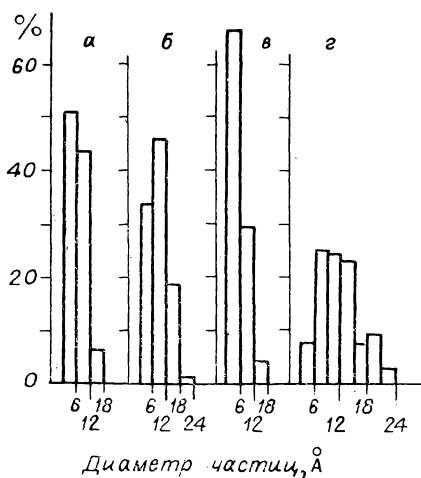


Рис. 4.28. Гистограмма распределения частиц Pt по размерам в восстановленных алюмоплатиновом и алюмоплатинооловянном катализаторах (рассчитана из электронно-микроскопических снимков при увеличении 1 000 000) [64].

а — Pt/Al₂O₃ (4,4 вес. %), получен взаимодействием Pt(C₂H₅)₂ с Al₂O₃, восстановлен H₂ при 25°C; б — тот же катализатор, восстановлен при 600°C; в — (Sn + Pt)/Al₂O₃ (1,7 вес. % Pt + 2,2 вес. % Sn), приготовлен взаимодействием [N(C₂H₅)₄]₂[Pt(SnCl₃)₂Cl₂] с Al₂O₃, восстановлен H₂ при 600°C; г — (Sn + Pt)/Al₂O₃ (2 вес. % Pt + 1,6 вес. % Sn), получен совместной пропиткой Al₂O₃ водным раствором SnCl₄ и H₂PtCl₆, восстановлен H₂ при 600°C.

[64]. Как видно из рис. 4.28, биеlementные алюмоплатинооловянные образцы отличаются от моноэлементных алюмоплатиновых сдвигом распределения частиц Pt в сторону меньших размеров. Одновременно существенные изменения претерпевают каталитические свойства: катализаторы, приготовленные последовательным нанесением платины на поверхность γ -Al₂O₃, модифицированную ионами Sn(II), обладают главным образом дегидроциклизирующими свойствами, в то время как катализаторы, полученные из комплекса, — дегидрирующими. Образование платинооловянных сплавов авторы [65—67] считают невероятным, а изменение сорбционных и каталитических свойств платины объясняют структурными особенностями кластеров платины очень малого размера и изменением их электронных свойств при взаимодействии с ионами олова. Следует, однако, отметить, что авторы не учитывают возможного влияния ионов хлора, остающихся после распада исходного платинооловянного комплекса, которые могут сохраняться после восстановления.

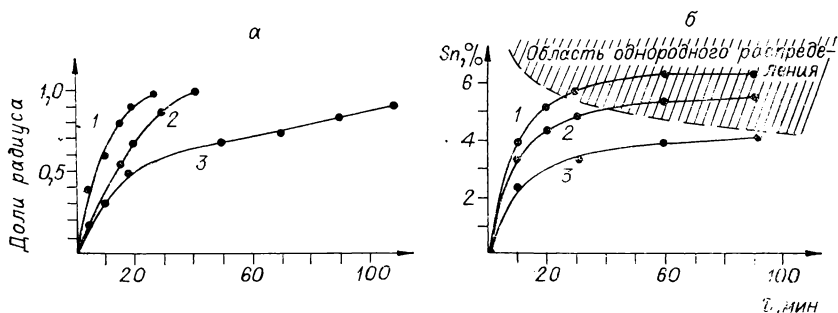


Рис. 4.29. Зависимость глубины проникновения (а) и сорбции олова (б) от продолжительности контактирования раствора PtCl₄ в гексане с γ -Al₂O₃ [67].

Концентрация Sn в растворе, мг/мл: 1 — 20; 2 — 14; 3 — 8,5.

Таблица 4.18

Влияние характера распределения компонентов на свойства катализаторов в реакции ароматизации *n*-гептана * [67]

Номер образца	Состав катализаторов, вес. %		Степень пропитки объема гранулы, %		Ароматизирующая активность, г толуола ч-г кат.	Относительная стабильность**	Содержание кокса, %
	Pt	Sn	Sn	Pt			
1	0,5	0,5	20	20	12,5	2,3	10,5
2	0,5	1,1	43	20	7,2	1,2	7,6
3	0,6	3,5	100	60	12,0	4,2	2,0
4	0,5	0,7	100	100	13,3	3,8	3,4
5	0,5	0,5	Не опред.		6,0	1,0	10,1

* Условия испытания; температура 550°C: давление 10 атм; молярное отношение *n*-гептан/водород 1/5.

** В качестве эталона принята стабильность образца 5, полученного традиционным методом пропитки.

При получении биеlementных систем, как и в случае моноэлементных, наблюдается неравномерное распределение компонентов по грануле катализатора. При взаимодействии SnCl_4 в неводном растворителе с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет место сильная адсорбция, обуславливающая образование фронта сорбции и продвижение его от поверхности гранул к центру. Равномерность покрытия поверхности достигается только при содержании олова, близком к сорбционной емкости носителя (меньше 4,5%) (рис. 4.29). Распределение Sn(II) на поверхности прокаленного и восстановленного образца в значительной мере определяет и распределение платины, равномерность которого достигается при соответствующем распределении олова и отношении $\text{Sn} : \text{Pt} \sim \sim 1$ [67].

Характер распределения элементов на поверхности носителя оказывает влияние на каталитическую активность и в еще большей степени на устойчивость катализаторов в условиях реакции. Результаты исследования, проведенного в работе [67], показывают (табл. 4.18), что при увеличении степени равномерности распределения компонентов каталитическая активность и стабильность возрастают; большие изменения претерпевает также содержание кокса в катализаторах.

5.2. Платинорениевые катализаторы

В последние годы широкое применение для проведения реакций превращения углеводородов получили платинорениевые катализаторы. Исследованию их посвящено много работ, в которых показано, что активность этих катализаторов зависит от ряда факторов: содержания Pt и Re, природы носителя, способа нанесения, температуры восстановления и др.

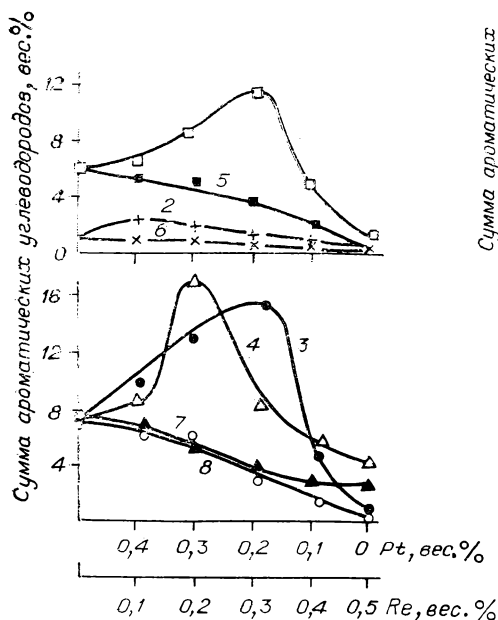


Рис. 4.30. Зависимость выхода суммы ароматических углеводородов от состава платинорениевого (1—4) и платинового (5—8) катализаторов (по [68]).

1, 5 — γ - Al_2O_3 ; 2, 6 — ZnAl_2O_4 ;
3, 7 — MgAl_2O_4 ; 4, 8 — NiAl_2O_4 .

NiAl_2O_3 . Катализаторы готовили последовательной пропиткой: вначале раствором H_2PtCl_6 , а затем, после подсушки, водным раствором перрената аммония. Полученные образцы сушили при 60—120°C, прокаливали при 500°C и перед определением активности восстанавливали водородом при 520°C. Испытывали образцы, содержащие только платину, и образцы с заменой части платины рением; суммарное содержание платины и рения составляло 0,5%.

Для всех исследованных носителей введение рения повышает их активность и селективность в реакции ароматизации (рис. 4.30). Сильнее всего это влияние сказывается в случае образцов, полученных нанесением на γ - Al_2O_3 , магний- и никельалюминиевые шпинели; в случае цинкалюминиевой шпинели повышение выхода ничтожно. для Pt — Re катализаторов на γ - Al_2O_3 , MgAl_2O_4 и NiAl_2O_4 наблюдается максимум выхода ароматических соединений при содержании 0,2—0,3% Re.

Исследование синтезированных образцов рентгеновским и электронно-микроскопическим методами показало, что в бинарных Pt—Re катализаторах металлическая фаза более дисперсна, чем в одноэлементных алюмоплатиновых катализаторах. По мнению авторов [68], это может быть обусловлено образованием платинорениевых соединений, в которых Pt находится в «качественно новом состоя-

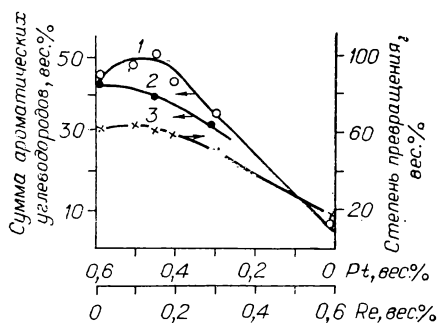


Рис. 4.31. Зависимость выхода суммы ароматических углеводородов для Al—Pt—Re (1) и Al—Pt (2) катализаторов и степени превращения n -гептана (3) от состава катализаторов (по [70]).

Козлов и сотр. [68, 69] исследовали влияние природы носителя и добавок рения на активность платинового катализатора в реакции дегидроциклизации n -гептана. В качестве носителей использовали γ - Al_2O_3 с поверхностью 160 $\text{m}^2/\text{г}$ и шпинели состава MgAl_2O_3 , ZnAl_2O_3 и

нии». Кроме того, введение в состав алюмоплатиновых катализаторов добавок рения существенно повышает их термостойкость. Как показано в [69], степень дезактивации катализаторов при термической обработке зависит от природы носителя: наибольшей термостойкостью обладает платина, нанесенная на алюмомагнелиевую шпинель, наименьшей — на алюмоцинковую.

Наибольшее практическое использование получили платинорениевые катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Зависимость активности и селективности алюмоплатинорениевых катализаторов от соотношения между Pt и Re исследована в работе Павлова и Левинтера [70]. Катализаторы готовили пропиткой гранул негалоидированного оксида алюминия раствором H_2PtCl_6 , содержащим 1 об. % уксусной кислоты, в течение 14—16 ч; высушенный продукт погружали в раствор перрениевой кислоты и после выдержки в течение 18—20 ч сушили и прокачивали при 360°C . Перед проведением опытов катализатор восстанавливали 2 ч в токе водорода при 520°C . Суммарное содержание металлов в образцах составляло 0,6%, соотношение между Pt и Re варьировали от 0,6 до 0. Результаты испытаний полученных катализаторов (рис. 4.34) показывают, что при увеличении содержания рения в катализаторе от 0 до 0,2% происходит существенное увеличение выхода суммы ароматических соединений по сравнению с моноэлементным алюмоплатиновым катализатором. При дальнейшем возрастании содержания рения и соответственно снижении содержания платины селективность и активность снижаются. Выход кокса и потери на образце, содержащем рений, ниже, чем на алюмоплатиновом катализаторе без рения [70].

В работе [71] исследовали влияние добавок рения на активность алюмоплатиновых катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана. Как и в предыдущей работе, катализаторы готовили последовательной пропиткой растворами H_2PtCl_6 и перрената аммония с промежуточной сушкой при 120°C . Высушенные катализаторы прокачивали при 500°C и перед определением активности восстанавливали водородом при 350°C . Определение каталитической активности показало, что $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции дегидрирования циклогексана неактивен. При введении в рениевоокисноалюминиевый образец, содержащий 0,5% Re, даже очень малых количеств Pt активность резко возрастает. Электронно-микроскопическим методом установлено, что платина в алюморенийплатиновых катализаторах значительно дисперснее, нежели в алюмоплатиновых. Это дало основание авторам [71] объяснить повышение активности и термостойкости платинорениевых катализаторов увеличением дисперсности платины вследствие взаимодействия ее с рением.

5.3. Платиномолибденовые и платиновольфрамовые катализаторы

Ермаковым и сотр. [33, 71, 72] проведен большой цикл работ по синтезу и исследованию платиновых катализаторов, в которые в качестве второго элемента введены оксиды молибдена или вольфрама. Об-

Таблица 4.19

Активность платиновых катализаторов в реакции гидрирования бензола при 25°C (носитель — силикагель) (по [33])

Состав катализаторов	Температура прокаливания, °C	Дисперсность Pt_s/Pt_t	Каталитическая активность	
			моль г Pt·ч	$A_{KA} \cdot 10^3$, молек. ат. Pt _s ·с
3,9% Pt	500	0,63	0,20	17
2,9% W+1,3% Pt *	700	0,71	0,24	18
4% W+2,8% Pt	400	1,0	0,41	22
	600	1,0	0,75	41
6% W+3% Pt	600	1,0	0,91	49
	700	1,0	1,25	68
	810	0,63	1,08	93
0,6% Mo+4% Pt	600	0,83	0,36	24
1,9% Mo+4,4% Pt	400	1,0	1,20	66
	600	0,98	1,63	90

* Образец получен последовательной пропиткой.

разцы получали из металлоорганических соединений нанесением их на неорганический носитель, например SiO_2 или оксид алюминия.

Процесс приготовления биметаллических катализаторов состоит из следующих стадий: а) модифицирование поверхности носителя включением низковалентных ионов элементов IV—VII группы; б) сорбционное нанесение на модифицированный носитель металлов VIII группы из их металлоорганических соединений; в) термическая обработка и восстановление катализаторов.

В качестве примера приведем табл. 4.19, в которой показано влияние введения вольфрама и молибдена на активность платино-силикагелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола [33].

Аналогичные результаты получены и в работе [71] (табл. 4.20). Как видно из табл. 4.20 и рис. 4.28, образцы, полученные нанесением на силикагель из металлоорганического соединения платины и прокаленные только при 500—600°C, обладают не очень высокой дисперсностью: Pt_s/Pt_t составляет всего 0,6. Удельная активность их в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана мала. Введение в состав катализаторов вольфрама и других добавок значительно повышает их дисперсность и термостойкость. Одновременно возрастает удельная активность катализаторов. Даже после прокаливания при 600 и 700°C все атомы платины доступны для адсорбируемых молекул, т. е. размеры частиц ее не превышают 10 Å. Только повышение температуры до 810°C обуславливает понижение дисперсности частиц активного компонента.

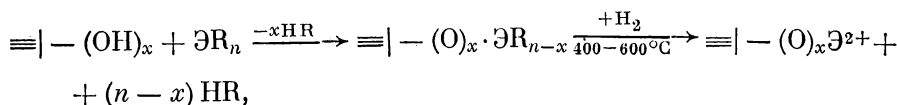
Согласно исследованиям Ермакова и сотр. [72—75] первая стадия формирования активного компонента биеlementных катализато-

Активность нанесенных платиновых катализаторов с добавками в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана (по [71])

Состав катализаторов	Доля поверхностных атомов	Каталитическая активность в реакциях, молек./ат. Pt·с	
		гидрирование бензола при 25 °С	дегидрирование циклогексана при 200 °С
2,5% Pt	0,6	0,035	0,031
1,9% Mo+4,4% Pt	1,0	0,200	0,200
4,0% W+2,8% Pt	1,0	0,290	0,370
3,6% Re+1,2% Pt	1,0	0,410	0,510

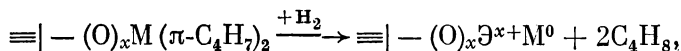
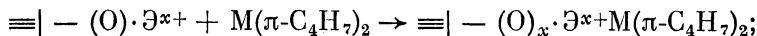
Примечание. Носитель — SiO_2 . Температура восстановления 600°C.

ров состоит в нанесении на поверхность носителя ионов элементов IV—VII групп. Этот процесс протекает следующим образом:



где $\equiv |$ — поверхность носителя (например, SiO_2); E^{2+} — элемент IV—VII групп (Mo, W, Re, Sn); R — π - C_3H_5 , $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OAC}$. При этом происходит образование низковалентных ионов Э, связанных с носителем химической связью. Степень окисления Mo, W и Sn в этих комплексах составляет ~ 2 , а Re $\sim 1,5$.

По мнению автора [73], силикагели, модифицированные низковалентными ионами IV—VI групп, могут сами по себе служить катализаторами в процессах полимеризации, диспропорционирования олефинов и др. Однако наиболее широкое распространение могут получить катализаторы, образующиеся при обработке модифицированного носителя раствором металлоорганического соединения элемента VIII группы в углеводородном растворителе (пентане). При этом происходит хемосорбция, и поверхностный комплекс в среде водорода и при повышенной температуре восстанавливается в высокодисперсные частицы металла. Образование частиц металла на поверхности носителя можно выразить следующей схемой:



где $\text{M}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ — металлоорганическое соединение элемента VIII группы; M^0 — частица металла.

Характерной особенностью биметаллических металлоокисных катализаторов является их высокая дисперсность и термостойкость. Так, в случае образцов, содержащих несколько процентов платины, нанесенной на силикагель, модифицированный Mo, W или Re, и восстановленных при 600°C, кривые радиального распределения атомов (РРА) указывают на отсутствие в катализаторе частиц платины размером больше 10 Å. Размер частиц Pt в восстановленных образцах, содержащих менее 1% Pt, не превышает 5 Å [74]. Высокая дисперсность платины в биеlementных образцах подтверждается также адсорбционными и электронно-микроскопическими измерениями.

Палладий- и платиносиликагелевые катализаторы, содержащие ~4 вес. % металла, имеют низкую термостойкость. Их дисперсность уменьшается на ~30% уже при температурах ~80°C для палладий-, ~300°C для платино- и ~500°C для никельсиликагелевых катализаторов. Введение в состав катализатора второго компонента резко сдвигает температуру спекания в область более высоких температур. Так, никельоловянные катализаторы сохраняют дисперсность даже при 800°C; платиновые катализаторы с добавками W, Mo и Re теряют дисперсность только при температурах >700°C, т. е. на 500°C выше, чем без добавок, и, наконец, наименее термостойкие палладиевые катализаторы с добавками Mo и W начинают снижать дисперсность при 430°C, а 30% дисперсности теряют при температуре ~600°C (рис. 4.32).

Сопоставление свойств катализаторов, полученных отдельной пропиткой с промежуточной сушкой и восстановлением и нанесением из раствора смеси исходных веществ, показывает, что образцы, приготовленные первым способом, значительно более дисперсны и каталитически активны, чем полученные нанесением из смешанных растворов. Следует особо подчеркнуть, что образцы, приготовленные первым способом, обладают не только более высокими дисперсностью и термостойкостью, но и более высокой удельной активностью, отнесенной к одному атому металла на поверхности. Подробное исследование физических и химических свойств позволило сделать некоторые выводы о строении частиц активного компонента в нанесенных катализаторах. По мнению авторов [30], возможны следующие варианты: 1) частицы активного компонента представляют собой сплав металла с модифицирующим компонентом; 2) образуется кластер металла, связанный с низковалентным ионом модифицирующего элемента, закрепленным на поверхности носителя; 3) второй

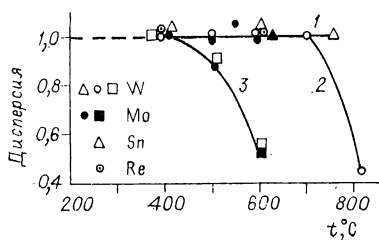


Рис. 4.32. Влияние температуры восстановления на дисперсию нанесенных никелевых (1), платиновых (2) и палладиевых (3) катализаторов с модифицирующими добавками (носитель SiO_2) [71].

компонент частично восстанавливается до металла с образованием биметаллических частиц, стабилизированных на поверхности взаимодействием с низковалентными ионами модифицирующего элемента.

Анализируя результаты измерения хемосорбции кислорода на системах $(Mo + Pt)/SiO_2$, $(W + Pt)/SiO_2$ и $(Re + Pt)/Al_2O_3$, авторы пришли к заключению, что наиболее правдоподобной является схема 2. Поэтому «вероятной причиной стабилизации частиц металла VIII группы при взаимодействии с низковалентными ионами может быть образование связи металл — металл между ионом в низкой степени окисления и одним или несколькими атомами металла» [30].

Этот вывод подтверждается при изучении других свойств катализаторов. Так, данные, полученные методом ЭСХА, указывают на уменьшение электронной плотности на атомах платины вследствие ее взаимодействия с модифицирующим элементом. Изменение свойств, свидетельствующих о взаимодействии между компонентами катализаторов, установлено также рентгеновскими спектрами поглощения на синхротронном излучении, калориметрическим, хемосорбционным и другими методами [30, 76].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По механизму процессов, происходящих при нанесении, способы получения катализаторов, рассмотренные в настоящей главе, следует разделить на две группы: методы, базирующиеся на сорбции исходного вещества из раствора, и методы, в которых сорбция не имеет места. Приготовление конкретного катализатора тем или иным способом определяется свойствами системы растворенное вещество — носитель.

Сопоставление дисперсности и активности катализаторов показало, что величины удельной каталитической активности, отнесенной к одному атому металла на поверхности (АКА), у образцов, полученных разными способами, очень близки. Это указывает на отсутствие специфического влияния способа нанесения на удельную каталитическую активность платины в реакции гидрирования бензола (табл. 4.21).

Более детальное сравнение дисперсности платины на силикагеле в образцах, полученных ионообменом и пропиткой (табл. 4.22), свидетельствует о том, что ионообменный метод позволяет получать высокодисперсные частицы в широком интервале концентраций платины в катализаторах. Методом пропитки высокодисперсные катализаторы с диаметром частиц $\leq 10 \text{ \AA}$ получаются только при концентрации $Pt \leq 1 \text{ вес. \%}$, при более высоком содержании платины размер частиц возрастает. Образцы, полученные сорбционным методом, независимо от природы адсорбируемого вещества и природы носителя образуют высокодисперсные частицы платины.

Сравнение влияния природы исходных веществ на свойства никелевых катализаторов показало, что так же, как и в предыдущих

Влияние способа приготовления на свойства платиновых катализаторов (по [33])

Номер образца	Способ нанесения	Носитель	Соединение активного компонента	Содержание активного компонента, мас. %	Температура восстановления, °C	$M_S/M_{об}$	Дисперсность		Каталитическая активность в реакции гидрирования бензола	
							S активного компонента, м ² /г	Средний размер частиц, °А		
									моль C ₃ H ₆ г Pt·ч	АКА·10 ³ , молек. ат. Pt·с
1	Адсорбция из паровой фазы	Силикагель	Pt [π-C ₃ H ₅] ₂	3,1	200 500	0,75 0,64	200	12	—	—
							170	14	—	—
2	Адсорбция из раствора пентане	»	Pt [π-C ₃ H ₅] ₂	3,9	500	0,63	170	13	0,20	17
3	То же	»	Pt [π-C ₄ H ₇] ₂	2,2	200 500	0,87 0,75	240	10	—	—
							200	12	0,22	16
4	»	Al ₂ O ₃	Pt [π-C ₄ H ₇] ₂	0,53	500	0,96	260	9	—	—
5	»	То же	Pt [π-C ₄ H ₇] ₂	1,0	500	0,93	250	9	—	—
6	»	»	Pt [π-C ₄ H ₇] ₂	4,4	200 500	1,0 0,90	270	9	0,16	9,7
							240	10		
7	Ионообмен	SiO ₂	Pt (NH ₃) ₄ Cl ₂	4,8	300	0,48	130	18	0,18	20
8	Пропитка	Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆	4,9	500	0,6	160	14	0,14	13
9	»	SiO ₂	H ₂ PtCl ₆	4,8	500	0,24	—	—	0,076	17

Дисперсность частиц платины, нанесенной на силикагель методами ионообмена и пропитки (температура восстановления 500°C) (по [10])

Содержание Pt, мас. %	Хемосорбция водорода, мкмоль/г	Отношение Н/Pt	Величина поверхности Pt, м ² /г кат.	Размер частиц Pt, Å
-----------------------	--------------------------------	----------------	---	---------------------

И о н о о б м е н н ы е к а т а л и з а т о р ы

0,7	22	1,2	2,9	7
1,5	41	1,0	5,4	8
2,5	53	0,8	7,0	10
4,5	105	0,9	13,9	9

П р о п и т о ч н ы е к а т а л и з а т о р ы

0,5	13	1,0	1,7	8
1,6	22	0,5	2,9	15
2,5	21	0,3	2,7	26
4,6	32	0,3	4,2	31

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее размер частиц металла рассчитан нами из хемосорбционных данных по известному соотношению $D = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho S}$, где ρ — плотность и S — величина поверхности платины.

случаях, наиболее дисперсные частицы никеля образуются при получении катализаторов нанесением адсорбирующегося металлоорганического соединения. Средний размер частиц никеля составляет 8—9 Å и не зависит от количества нанесенного никеля. Обращает на себя внимание полное восстановление внесенного никеля, несмотря на сравнительно низкую температуру. В образцах, полученных ионообменом, никель находится также в высокодисперсном состоянии, однако в отличие от предыдущих степень восстановления его существенно ниже. Близкими свойствами обладает образец, содержащий ~5% Ni, полученный пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором азотнокислой соли, но при повышении содержания никеля в катализаторе дисперсность его резко снижается. Отдельные исследования показали, что оксид алюминия с поверхностью ~200 м²/г способен сорбировать ~5 мас. % Ni, поэтому образец, содержащий 5,4% Ni, является, по существу, адсорбционным. В образце, содержащем 15% Ni, только часть никеля сорбирована, остальное количество находится в растворенном виде в объеме пористого пространства (табл. 4.23). В случае образца, полученного пропиткой силикагеля раствором азотнокислой соли, адсорбции Ni^{2+} не происходит, вся соль содержится в поровом объеме и, следовательно, частицы металлического никеля образуются восстановлением крупных кристаллитов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, находящихся в порах.

На основании изложенного можно сделать принципиальный вывод, что, несмотря на некоторые индивидуальные различия, для трех исследованных металлов имеют место одни и те же закономерности, а именно: а) в пределах точности эксперимента удельная ак-

Влияние способа нанесения исходного соединения и природы носителя на свойства никелевых катализаторов (по [77])

Носитель	Содержа- ние Ni, мас. %	Поверхностная концентра- ция, мкг-атом Ni	Степ-ень восстанов- ления при 400°С, %	S _{уд} Ni, м ² /г.	Средний размер частиц Ni, Å
		м ² носителя			
Ni(C ₃ H ₅) ₂					
SiO ₂	3,4	2,3	100	655	8
	7,2	4,8	100	690	8
	9,0	5,9	100	655	8
γ-Al ₂ O ₃	10,0	9,4	100	630	9
А м м п а к а т Ni					
γ-Al ₂ O ₃	5,4	6,05	75	590	10
	3,9	3,8	70	640	9
SiO ₂	6,4	4,2	83	480	11
	3,3	2,2	80	660	8
Ni(NO ₃) ₂					
SiO ₂	8,1	5,3	100	86	65
γ-Al ₂ O ₃	5,4	5,1	80	590	9
	15,0	—	80	—	29

тивность приблизительно постоянна; б) независимо от способа нанесения (газо- или жидкофазный) и природы исходного вещества-предшественника активного компонента все катализаторы, получаемые сорбционными методами, содержат высокодисперсные частицы активного компонента; высокая дисперсность сохраняется в широком интервале концентраций активного компонента в катализаторе; в) в большинстве случаев, за исключением очень низких концентраций, метод пропитки обуславливает возникновение более крупных частиц, размер которых в значительной мере зависит от концентрации активного компонента; г) катализаторы, получаемые сорбционным методом, более термостойки, чем пропиточные; д) наиболее высокой термостойкостью обладают биеlementные катализаторы.

У каждого из рассмотренных методов имеются свои достоинства и недостатки, в соответствии с которыми и следует выбирать тот или иной способ приготовления катализаторов.

Достоинствами пропиточного способа являются его сравнительная простота и доступность исходных веществ, главным образом нитратов или оксикарбонатов. Основные недостатки: а) ограничения по концентрации активного компонента, вводимого в катализатор, вследствие, возможно, малых величин растворимости исходного вещества и объемов пор носителя; метод дает возможность получать высокодисперсный активный компонент только в области больших разбавлений; б) сравнительно высокая температура разложения исходных соединений, при которой становится возможной быстрая миграция высокодисперсных первичных частиц и соответственно

агрегация их в более крупные; в) при сушке в процессе приготовления возможно возникновение неравномерности распределения активного компонента по сечению гранул вследствие выноса части раствора на периферию зерна катализатора. Эти факторы приводят к снижению дисперсности активного компонента.

К достоинствам сорбционных методов приготовления относятся высокая термостойкость частиц и высокая, близкая к атомарной, дисперсность частиц активного компонента, образующихся при термическом разложении или восстановлении исходных веществ, сорбированных на поверхности носителя. Это обусловлено образованием химической связи между адсорбируемым веществом — предшественником активного компонента и функциональными группами на поверхности носителя. Основным недостатком метода является возможность возникновения в процессе пропитки неравномерного распределения активного соединения по сечению гранулы катализатора. Последнего можно либо избежать, либо изменить в желаемом направлении варьированием условий нанесения. Простым и весьма эффективным методом изменения распределения активного компонента является введение в пропиточный раствор добавок, конкурирующих с адсорбируемым соединением за места на поверхности носителя. Наиболее простыми и доступными в этом классе методов являются методы нанесения, использующие в качестве исходных веществ неорганические соединения, например аммиакаты. Препятствием к широкому распространению этого метода является ограниченный ассортимент соединений, достаточно растворимых и адсорбирующихся на поверхности доступных носителей.

Большой интерес представляет сравнительно новый метод получения нанесенных катализаторов адсорбцией металлоорганических соединений. Как видно из изложенного, этот метод дает возможность получать высокодисперсные и термостойкие катализаторы и, следовательно, с максимальной полнотой использовать активный компонент. Высокая дисперсность и активность катализаторов такого типа обусловлены, с одной стороны, химическим связыванием исходного соединения активного компонента и, с другой — низкой температурой его разложения, что снижает возможность его миграции в процессе термической обработки.

Наряду с этими достоинствами метод получения катализаторов нанесением металлоорганических соединений имеет и существенные недостатки, к которым в первую очередь относятся: а) сложность синтеза металлоорганических соединений переходных элементов; б) необходимость специальной подготовки носителя — прокаливания в вакууме при сравнительно высокой температуре (500—600°C) во избежание преждевременного разложения наносимого металлоорганического вещества; в) высокая пожаро- и взрывоопасность исходных веществ и в связи с этим необходимость работы в вакууме или атмосфере инертного газа, что, естественно, усложняет их использование [76]. Кроме того, в настоящее время в известной нам литературе еще не изучен вопрос о распределении активного компонента по грануле катализатора и не разработаны методы его регулирования.

Особенно большой интерес представляют биеlementные катализаторы, которые позволяют значительно повысить дисперсность и термостойкость активного компонента многих катализаторов, а нередко их активность и избирательность. Эти свойства могут быть обусловлены либо стабилизацией частиц активного компонента вследствие его хемосорбции на модифицированной поверхности носителя (возможно, сорбции именно на частицах предварительно нанесенного соединения IV—VII групп), либо образованием бинарного сплава между нанесенными веществами. Осуществление того или другого механизма обусловлено свойствами обоих элементов и по представлениям, развиваемым Ермаковым и сотр. [30], определяется в основном легкостью восстановления элемента IV—VII группы. В случае легкой восстанавливаемости до металла образуется сплав. Если восстановление ограничивается только образованием соединений низшей валентности, то происходит лишь «закрепление» активного компонента на поверхности и повышение его активности без изменения удельной активности и избирательности. К сожалению, в настоящее время метод исследован только для сравнительно узкого круга катализаторов.

Таким образом, каждый из рассмотренных методов получения катализаторов нанесением обладает достоинствами и недостатками, поэтому при выборе метода приготовления приходится оценивать преимущества того или иного метода и соответствие его требованиям, предъявленным к катализаторам для данного процесса. Так, метод пропитки вследствие его простоты и доступности целесообразно использовать для получения низкопроцентных катализаторов, когда расход исходного вещества невелик или количество его находится в пределах адсорбционной способности носителя. При нанесении большей концентрации неадсорбирующего активного компонента необходимо предусмотреть меры предотвращения выноса активного компонента на периферию зерна либо использовать какой-либо другой метод.

Более перспективными представляются сорбционные методы, в основе которых лежит химическое связывание исходного соединения с носителем. При приготовлении катализаторов этого типа необходимо исходить из соединений активного компонента, достаточно сильно сорбирующихся на заданном носителе, или, если это по каким-либо причинам невозможно, модифицировать носитель введением другого компонента, создавая таким образом «биеlementный» катализатор. Выбор исходного соединения активного компонента определяется конкретными условиями производства, соображениями стоимости его, капитальных затрат на обеспечение пожаро- и взрывоопасности и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе. — В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности, М.: Госхимиздат, 1955, с. 5—28.

2. **Боресков Г. К.** Научные основы приготовления катализаторов.— В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1977, с. 29—56.
3. **Дзисько В. А.** Удельная активность окисных катализаторов.— В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 85—95.
4. **Дзисько В. А.** Удельная активность металлических катализаторов.— Успехи химии, 1974, т. 43, № 6, с. 977—1005.
5. **Santacesaria E., Galli C., Carra S.** Kinetic Aspects of the Impregnation of Alumina Pellets with Hexachloroplatinic Acid.— *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, v. 6, N 3, p. 301—306.
6. **Мухленов И. П.** Технология катализаторов/2-е изд. Л.: Химия, 1979, с. 159.
7. **Fenelonov V. B., Neimark A. V., Kheifets L. I., Samakhov A. A.** Analysis of Steps of Impregnation and Drying in Preparation of Supported Catalysts. Preparation of Catalysts. II. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts/Editors Delmon B., Grande P., Jacobs P., Poncelet G. Elsevier Sci. Publ. Co., 1979, p. 233—244.
8. **Дуплякин В. К., Фенелонов В. Б., Рихтер К. и др.** Распределение активного компонента по радиусу зерна катализатора.— В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Вып. 13. Новосибирск, 1981, с. 137—195.
9. **Мальцев А. Н., Кобозев Н. И., Агрономов А. Е., Воронова Л. В.** Влияние величины зерна носителя на макроскопическое распределение в адсорбционных катализаторах.— *ЖФХ*, 1963, т. 37, № 3, с. 628—633.
10. **Benesi H. A., Curtis R. M., Studer H. P.** Preparation of Highly Dispersed Catalytic Metals Platinum Supported on Silica Gels.— *J. Catal.*, 1968, v. 10, N 4, p. 328—335.
11. **Neimark A. V., Kheifetz L. I., Fenelonov V. B.** Theory of Preparation of Supported Catalysts.— *I. E. C. Prod. Res. Devel.*, 1981, v. 20, N 3, p. 439—450.
12. **Лыков В. Л., Шкулцекая Л. В., Горельшова К. Н.** Изменение объема пор носителя при многократных пропитках его солями активных компонентов из расчета на полную влагоемкость.— В кн.: Основы получения катализаторов. Л., 1977, с. 40—43.
13. **Фенелонов В. Б.** Некоторые представления о механизмах формирования структуры катализаторов.— В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Вып. 6. Новосибирск, 1976, с. 46—59.
14. **Фенелонов В. Б.** Анализ стадии сушки в технологии нанесенных катализаторов. I. Роль пористой структуры и режима сушки.— *Кинетика и катализ*, 1975, т. 16, № 3, с. 732—740.
15. **Хейфец Л. И., Неймарк А. В.** Особенности моделирования многофазных химико-технологических процессов в пористых средах.— *ТОХТ*, 1979, т. 13, № 3, с. 361—376.
16. **Мухленов И. П., Добкина Е. И., Ларионов А. М., Филиппова З. Г.** О промышленном производстве сферического ванадиевого катализатора.— В кн.: Гетерогенные каталитические процессы. Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 108—111.
17. **Родионов А. В., Дуплякин В. К., Левинтер М. Е.** Установка для исследования кинетики адсорбции активной фазы при синтезе нанесенных катализаторов.— *ЖФХ*, 1977, т. 51, № 4, с. 990—992.
18. **Родионов А. В., Дуплякин В. К., Родионова Е. В., Левинтер М. Е.** Приготовление нанесенных катализаторов при дозированном введении сорбируемого вещества.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Ч. 1. Новосибирск, 1978, с. 59—62.
19. **Dorling T. A., Lynch B. W. J., Moss R. L.** The Structure and Activity of Supported Metals Catalysts. V. Variables in the Preparation of Platinum/Silica Catalysts.— *J. Catal.*, 1971, v. 20, N 2, p. 190—201.
20. **Боронин В. С., Никулина В. С., Полторак О. М.** Условия приготовления и дисперсность платины в платинированных силикагелях.— *ЖФХ*, 1963, т. 37, № 5, с. 1174—1177.

21. Полтораки О. М., Боронин В. С. Хемосорбция и катализ на платинированных силикагелях. I. Дисперсность платины по хемосорбционным данным.— ЖФХ, 1965, т. 39, № 6, с. 1476—1482.
22. Адаменкова М. Д., Полтораки О. М. Зависимость каталитических свойств платинированных силикагелей от условий их приготовления.— Вестн. МГУ, 1963, № 5, с. 12—16.
23. Жмудь Е. С., Боронин В. С., Полтораки О. М. Дисперсность платины на силикагеле по данным рентгенографии и хемосорбции водорода.— ЖФХ, 1965, т. 39, № 3, с. 809—811.
24. Полтораки О. М., Боронин В. С. Митоэдриа как новый метод изучения активных центров кристаллических катализаторов.— ЖФХ, 1966, т. 40, № 11, с. 2671—2687.
25. Дзисько В. А., Носкова С. П., Каракчиев Л. Г. и др. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. III. Никельсиликагелевые катализаторы.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 366—373.
26. Дзисько В. А., Борисова М. С., Носкова С. П. и др. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. IV. Низкопроцентные никельалюминиевые катализаторы.— Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 3, с. 751—757.
27. Ермаков Ю. И. Нанесенные катализаторы, полученные с применением металлоорганических соединений переходных элементов.— Изв. СО АН СССР, 1976, № 4. Сер. хим. наук, вып. 2, с. 58—73.
28. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Рындин Ю. А., Лазуткин А. М. Высокодисперсные палладиевые катализаторы, полученные взаимодействием бис-паллелиникаля с окисными носителями.— Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1594—1595.
29. Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N. Supported Metallic Catalysts Prepared by Decomposition of Surface Organometallic Complexes.— J. Molec. Catal., 1980, v. 9, p. 13—40.
30. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н. Нанесенные металлические катализаторы, полученные через металлоорганические соединения переходных элементов.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1167—1178.
31. Zakharov V. A., Yermakov Yu. I. Supported Organometallic Catalysts for Olefin Polymerization.— Catal. Rev. Sci. Eng., 1979, v. 19, N1, p. 67—103.
32. Yermakov Yu. I. Supported Catalysts Obtained by Interaction of Organometallic Compounds of Transition Elements with Oxide Supports.— Catal. Rev. Sci. Eng., 1976, v. 13, N 1, p. 77—120.
33. Рындин Ю. А. Нанесенные металлические катализаторы, полученные с применением металлоорганических соединений. Канд. дис. Новосибирск, 1977. 188 с.
34. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаузов А. П. и др. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. I. Зависимость дисперсности и активности платины, нанесенной на окись алюминия, от поверхностной концентрации и свойств носителя.— Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 4, с. 863—869.
35. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Кефели Л. М. и др. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. II. Влияние термической обработки на дисперсность и активность платины на окиси алюминия.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 2, с. 386—391.
36. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаузов А. П. и др. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. III. Дисперсность и активность платины в области высоких разбавлений.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 652—656.
37. Зайдман Н. М., Красиленико Н. П., Кефели Л. М., Ратнер И. Д. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. IV. Влияние условий приготовления на дисперсность платины.— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 3, с. 741—746.
38. Зайдман Н. М., Харлампова Р. Н., Милова Л. П. О дисперсности активного компонента на поверхности носителя.— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 3, с. 803—804.

39. **Kimkhai O. N., Kuznetsov B. N., Pashkovskaya N. A. e. a.** Influence of Conditions of Thermal Treatment on the Properties of Catalysts Pt/ θ - Al_2O_3 .— *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, v. 6, N 3, p. 393—400.
40. **Fiedorov R. M. J., Wanke S. E.** The Sintering of Supported Metal Catalysts. I. Redispersion of Supported Platinum in Oxygen.— *J. Catal.*, 1976, v. 43, N 1, p. 34—42.
41. **Fiedorow R. M. J., Chahar B. S., Wanke S. E.** The Sintering of Supported Metal Catalysts. II. Comparison of Sintering Rates of Supported Pt, Ir and Rh Catalysts in Hydrogen and Oxygen.— *J. Catal.*, 1978, v. 51, N 2, p. 193—202.
42. **Ruckenstein E., Chu J. F.** Redispersion of Platinum Crystallites Supported on Alumina. Role of Wetting.— *J. Catal.*, 1979, v. 59, N 1, p. 109—121.
43. **Mevicker G. B., Garten R. L., Baker R. T. K.** Surface Area Stabilization of Ir/ Al_2O_3 Catalysts by CaO, SrO and BaO under Oxygen Atmospheres: implication on the Mechanism of Catalyst Sintering and Redispersion.— *J. Catal.*, 1978, v. 54, N 2, p. 129—142.
44. **Becker E. R., Wei J.** Nonuniform Distribution of Catalysts on Supports. II. First Order Reactions with Poisoning.— *J. Catal.*, 1977, v. 46, p. 372—381.
45. **Гусев В. А., Гагарина В. А., Мороз Э. М., Левицкий Э. А.** Рентгенографическое исследование распределения солей типа «ионных кристаллов» в порах дисперсных носителей.— *Кинетика и катализ*, 1976, т. 17, № 2, с. 500—507.
46. **Гусев В. А., Гагарина В. А., Фенелонов В. Б.** Анализ стадии сушки в технологиях нанесенных катализаторов.— *Кинетика и катализ*, 1976, т. 17, № 6, с. 1574—1577.
47. **Kotter M., Riekert L.** The Influence of Impregnation Drying and Activation on the Activity and Distribution of CuO on α - Al_2O_3 .— In: *Preparation of Catalysts. V. II. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts.* Amsterdam — Oxford — New-York. Elsevier Sci. Publ. Co., 1979, p. 51—60.
48. **Komiyama M., Merrill R. P., Harnsberger H. F.** Concentration Profiles of Porous Catalysts; Nickel on Alumina.— *J. Catal.*, 1980, v. 63, N 1, p. 35—52.
49. **Старостина Т. Г., Пивоварова И. В., Цырульников П. Г. и др.** Исследование возможности регулирования толщины корки в окисномедном катализаторе на носителе.— *ЖПХ*, 1980, т. 53, № 5, с. 993—997.
50. **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. 1004—1008.
51. **Chen H. C., Anderson R. B.** Study of Impregnated Cromia on Alumina Catalysts with an Electron Probe Microanalyzer.— *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1973, v. 12, N 2, p. 122—127.
52. **Родионов А. В., Дуплякин В. К., Овсянникова И. А. и др.** Влияние условий нанесения на кинетику сорбции платины и распределение при синтезе катализаторов риформинга.— В кн.: *Гетерогенные каталитические процессы.* Труды ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1979, с. 82—86.
53. **Родионов А. В., Дуплякин В. К., Овсянникова И. А., Левинтер М. Е.** Исследование распределения платины в катализаторах риформинга методом электронного зонда.— В кн.: *Химическая кинетика и катализ.* М.: Наука, 1979, с. 157—159.
54. **Бурсиан Н. Р.** Исследование платиновых полиметаллических катализаторов превращения углеводов.— В кн.: *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов.* Новосибирск, 1978, с. 26—48.
55. **Родионов А. В., Дуплякин В. К., Родионов Е. В., Левинтер М. Е.** Сорбционные свойства γ - Al_2O_3 по отношению к кислотам.— *ЖФХ*, 1978, т. 52, № 6, с. 1520—1521.
56. **Жарков Б. Б., Маслянский Г. Н., Буянова Н. Е. и др.** О влиянии условий приготовления на свойства алюмоплатинового катализатора.— *ЖПХ*, 1972, т. 45, № 7, с. 1434—1438.
57. **Shyr I. S., Ernst W. R.** Preparation of Nonuniformly Active Catalysts.— *J. Catal.*, 1980, v. 63, N 2, p. 425—432.
58. **Пахомов Н. А., Буянов Р. А., Мороз Э. М. и др.** Изучение биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов, нанесенных на цинк-

- алюминиевую шпинель.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 2. Новосибирск, 1978, с. 227—230.
59. Moroz E. M., Pakhomov N. A., Kotelnikov G. R. e. a. X-Ray Analysis of Pt — Sn Catalysts Supported on Zinc-Aluminium Spinel.— React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 7, N 4, p. 457—459.
 60. Pakhomov N. A., Buyanov R. A., Moroz E. M. e. a. Studies of the State and Catalytic Properties of Platinum and Tin in Prereduced Pt — Sn/ZnAl₂O₄ Catalysts.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 3, p. 329—334.
 61. Селезнев В. Н., Фомичев Ю. В., Левинтер М. Е. Влияние добавок на активность и стабильность алюмоплатинового катализатора в процессе ароматизации и риформинга.— Нефтехимия, 1974, т. 14, № 2, с. 205—208.
 62. Дулякин В. К. Синтез и свойства нанесенных платиновых и никелевых катализаторов, модифицированных элементами IVB группы.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 1. Новосибирск, 1978, с. 74—89.
 63. Рындин Ю. А., Мороз Э. М., Кузнецов Б. Н. и др. Изучение состояния платины и олова в восстановительных катализаторах (Sn + Pt)/Al₂O₃.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 2. Новосибирск, 1978, с. 239—242.
 64. Zaikovski V. I., Kovalchuk V. I., Ryndin Yu. A. e. a. Electron Microscopic Studies of Platinum Catalysts Prepared via Decomposition of Al₂O₃-anchored Metal Complexes.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 1, p. 99—103.
 65. Рындин Ю. А., Кузнецов Б. Н., Ковальчук В. И. и др. Состояние нанесенных компонентов в катализаторах, приготовленных взаимодействием платиноооловянного кластера [Pt₃Sn₃Cl₂₀]⁴⁻ с поверхностью Al₂O₃.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 2. Новосибирск, 1978, с. 231—234.
 66. Кузнецов Б. Н., Дулякин В. К., Белый А. С. и др. Свойства нанесенных катализаторов, полученных взаимодействием платиноооловянного кластера [Pt₃Sn₃Cl₂₀]⁴⁻ с поверхностью Al₂O₃. — В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 1. Новосибирск, 1978, с. 47—50.
 67. Дулякин В. К., Белый А. С., Алфеев В. С., Левинтер М. Е. Исследование закономерностей адсорбции и распределения олова и платины при синтезе алюмоплатиноооловянных катализаторов.— Там же, с. 35—38.
 68. Козлов Н. С., Скричан Е. А., Самцевич В. С., Гупча Л. А. Влияние добавки рения на активность платинового катализатора в реакции дегидроциклизации *n*-гептана.— Нефтехимия, 1976, т. 16, № 5, с. 689—696.
 69. Козлов Н. С., Скричан Е. А., Мостовая Л. Я. и др. Исследование активности платиновых катализаторов с добавками рения или иридия. II. Термостабильность платино-рениевых катализаторов.— Вестн АН БССР, 1975, № 1, с. 5—9.
 70. Павлов А. И., Левинтер М. Е. Влияние добавок рения к алюмоплатиновому катализатору на превращения *n*-гептана.— Нефтехимия, 1972, т. 12, № 6, с. 845—848.
 71. Кузнецов Б. Н. Проблемы приготовления нанесенных «биметаллических» катализаторов превращения углеводов.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводов. Ч. 2. Новосибирск, 1978, с. 43—66.
 72. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
 73. Ермаков Ю. И. Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы переходных металлов на поверхности носителей.— В кн.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1977, с. 147—180.
 74. Ермаков Ю. И. Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы переходных металлов на поверхности носителей.— В кн.: Второй советско-французский семинар по катализу, Киев, 1974, с. 5—14.

75. **Ермаков Ю. И.** Использование металлоорганических соединений переходных элементов при изучении проблемы катализа нанесенными металлами. — В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Ч. 1. Новосибирск, 1978, с. 90—112.
76. **Никитин В. Е., Захаров В. А., Ермаков Ю. И.** Особенности технологии приготовления катализаторов, содержащих поверхностные комплексы металлов, химически связанные с носителем. — В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1977, с. 135—138.
77. **Борисова М. С., Кузнецов Б. Н., Дзисько В. А. и др.** Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. VII. Влияние исходного соединения и природы носителя на дисперсность и каталитическую активность никеля. — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 4, с. 1028—1035.

Глава 5

ГРАНУЛЯЦИЯ КАТАЛИЗАТОРНЫХ МАСС

Материалам, полученным на предыдущих стадиях, нужно придать необходимые форму и размер, определяемые как условиями эксплуатации, так и собственными свойствами. Для процессов, протекающих с большим выделением тепла, особенно если наложение диффузионного торможения обуславливает ухудшение селективности, целесообразно проводить реакцию в кипящем слое на порошкообразном катализаторе с частицами сферической формы. Для очень быстрых процессов можно применять катализатор с гранулами кольцеобразной или блочной формы сравнительно большого размера, позволяющими снизить сопротивление потоку газов в реакционном аппарате [1].

В зависимости от назначения катализатора и свойств формируемого материала методы грануляции, используемые в практике, можно разделить на три класса: 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе — золь и смесей золь с гелеобразными или твердыми компонентами; 2) формование концентрированных пастообразных и 3) порошкообразных масс.

В первом случае масса представляет собой золь или разбавленную суспензию твердой фазы в золе. Вязкость такой массы несколько сантипуаз, и поэтому возможна ее «газофазная» или жидкостная формовка. Содержание твердой фазы составляет 10—20 мас.%. Более концентрированные массы имеют пастообразную консистенцию; содержание твердой фазы в них 30—70%, и при формовании необходимо применять значительные механические усилия. Порошкообразные массы содержат около 90% твердой фазы и сыпучи.

Несмотря на значительные различия в физических свойствах, все массы можно представить состоящими из трех компонентов: высокодисперсных твердых частиц, гидратированной коллоидной части и дисперсионной среды. Различие в физических свойствах может быть обусловлено различным соотношением этих фракций.

1. ФОРМОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРНЫХ МАСС

Формование гранул твердой фазы из жидкой среды может происходить при диспергировании золя в газообразную (воздух, топочные газы) или жидкую среду. Соответственно этому можно рассматривать грануляцию «газофазную» и «жидкостную». Выбор метода определяется требованиями, предъявляемыми к катализатору, и свойствами формируемой массы. По способу «газофазной» формовки обычно получают микросферические частицы, «жидкофазная» формовка дает сферические частицы, размер которых можно изменять в широких пределах, а кроме того, можно производить гранулы и не сферической формы, например кольца, цилиндры и др. Исходным материалом для распылительной и жидкостной формовки являются золи или псевдозоли, получаемые конденсацией истинно растворенных веществ в первом случае и пептизацией гелей — во втором.

При использовании катализаторов, особенно в кипящем слое, происходит более или менее сильное истирание их и унос пыли, обуславливающие как уменьшение количества катализатора в контактном аппарате, так и загрязнение продуктов реакции катализаторной пылью, что может приводить к неблагоприятным последствиям: полимеризации продуктов, забивке газоходов и т. п. Поэтому очень важной характеристикой катализаторов является прочность, определяющая их долговечность и стабильность работы всей системы в целом. Прочность катализаторов зависит от их химического состава, пористой структуры, условий формовки и сушки.

1.1. Влияние условий «газофазного» формования на свойства получаемого продукта

Формование в газообразной среде обычно производится в так называемой «распылительной сушилке». Простейший вариант ее представляет собой полую башню, в верхнюю часть которой через распылительное устройство подается формируемый материал и теплоноситель — перегретый пар, горячие дымовые газы или воздух (рис. 5.1).

Газообразное формование основано на быстрой коагуляции золя или тонкой суспензии коллоидного осадка (коагеля) при прохождении через сушильное пространство. Пролетая по высоте сушилки и соприкасаясь с нагретым теплоносителем, капля должна успеть принять форму, более или менее близкую к сферической, и подсохнуть настолько, чтобы частица не могла потерять форму при дальнейшей транспортировке.

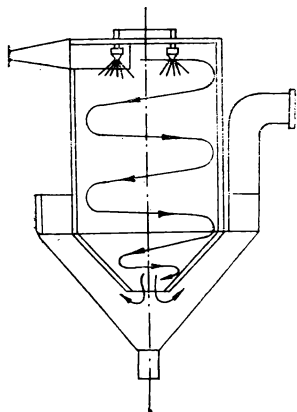


Рис. 5.1. Схема распылительной сушилки (по [3]).

Поэтому свойства масс и конструкция сушилки взаимообусловлены и должны отвечать некоторым требованиям. В частности, формируемая масса должна коагулировать не слишком быстро, чтобы это происходило в трубопроводах и не приводило к их забивке; вместе с тем коагуляция не должна быть слишком медленной, иначе за время пребывания в сушилке частица не успеет принять требуемую форму. Концентрация суспензии или золя, с одной стороны, не должна быть слишком высокой, так как при этом возможна забивка труб, с другой — слишком разбавленная масса за время сушки не успеет потерять нужное количество влаги и не приобретет достаточную прочность. Естественно, что габариты сушилки, температуры входящего теплоносителя и выходящих газов должны соответствовать свойствам формируемой массы. К сожалению, в настоящее время нет достаточных данных для выражения количественной связи между требованиями, предъявляемыми к формируемой пасте и к распылительной сушилке, так что на практике характеристики формируемой пасты приходится подбирать эмпирически.

В этой связи весьма интересными представляются работы Котельникова с сотр. [4—6], которые исследовали реологические свойства и формируемость катализаторных суспензий на основе природных алюмосиликатов. Авторам удалось показать, что оптимальными для формовки являются массы, в которых вся вода иммобилизована, т. е. включена в гидратные оболочки коллоидных частиц. Как недостаток воды, т. е. слишком высокая концентрация твердой фазы, так и, напротив, избыток ее ухудшают условия формовки. Очевидно, что оптимальное содержание воды будет зависеть от химической природы системы, определяющей толщину гидратных оболочек, и от дисперсности частиц. Поэтому предвидение поведения различных систем в настоящее время затруднительно. Подробнее на этом вопросе мы остановимся в дальнейшем изложении ¹⁾.

Результаты многочисленных исследований показали, что свойства получаемых частиц — их размер, форма, прочность — зависят от конструкции сушилки, условий распыления, природы формируемого материала, вязкости среды, концентрации твердой фазы.

Для эксплуатации катализатора большое значение имеет форма частиц, которая, с одной стороны, влияет на структуру кипящего слоя, а с другой — определяет прочность гранул и, следовательно, длительность жизни катализатора. При распылении наряду с плотными сферическими образуются также пустотелые частицы неправильной формы — «горшковидные» и полые «каналиковидные». Естественно, что наиболее прочными будут частицы, имеющие форму, наиболее близкую к сферической. Согласно [7], при прочих равных условиях форма частиц зависит от размера капель: из мелких капель чаще образуются сплошные частицы в форме многогранников;

¹ Хотя распылительная сушилка очень часто применяется при получении катализаторов для процессов в кипящем слое, систематических исследований по этому вопросу мало, поэтому в дальнейшем изложении мы используем также результаты, полученные при изучении формовки керамических масс.

Таблица 5.1

Механическая прочность (истираемость)* мелкосферического катализатора при использовании глуховского каолина (А) и черкасской гидрослюда (Б) [4]

Параметр	А	Б
Концентрация катализаторной суспензии, %	25 30 34 37 40 45	26 30 35 40 44 49
Индекс истирания катализатора	32 28 24 26 30 34	38 34 31 28 27 33

* Механическую прочность характеризовали «индексом истирания», представляющим долю частиц пробы (вес. %), истирающихся до размера <7 мкм в дисковой мельнице в течение 40 мин.

из средних и больших капель формируются «горшковидные» и «каналиковидные» частицы. Следует, однако, иметь в виду, что снижать размер частиц катализаторов ниже некоторого предела нельзя по условиям эксплуатации, поэтому в каждом случае необходимо искать оптимальные размер капель и концентрацию суспензии.

При распылении коллоидных систем, содержащих твердую фазу, гранулометрический состав продукта распыления зависит от содержания и размера твердых частиц. Так, в работе [8] показано, что необходимым условием образования частиц «горшковидной» формы является содержание в исходном сырье не менее 55% частиц размером $\leq 2,5$ мкм. При сушке материала, содержащего менее 45% крупных частиц (диаметром $> 2,5$ мкм), образования гранул «горшковидной» формы не происходит.

Кроме того, на форму и прочность частиц влияет концентрация твердой фазы в суспензии: с ростом концентрации форма частиц изменяется от вытянутой каплеобразной до сферической, а затем неупорядоченной. Зависимость механической прочности частиц катализатора от концентрации твердой фазы в суспензии показана в табл. 5.1, из которой видно существование некоторой оптимальной концентрации твердой фазы в золе, при которой образуются наиболее прочные частицы катализатора. Эта оптимальная концентрация совпадает с точкой перегиба на графиках зависимости содержания твердой фазы — вязкость суспензии (рис. 5.2) [4]. Абсолютное значение этой концентрации зависит от природы исходного вещества и определяется толщиной гидратных оболочек, покрывающих частицы материала.

На средний размер частиц и распределение их по размерам оказывают влияние давление при распылении и вязкость распыляемой суспензии. Так, в [8] показано, что увеличение давления при распылении керамического шликера обуславливает уменьшение размера частиц (рис. 5.3).

Исследование влияния изменения вязкости катализаторной пульпы на свойства $В_i - Р - М_0$ катализатора для процесса окис-

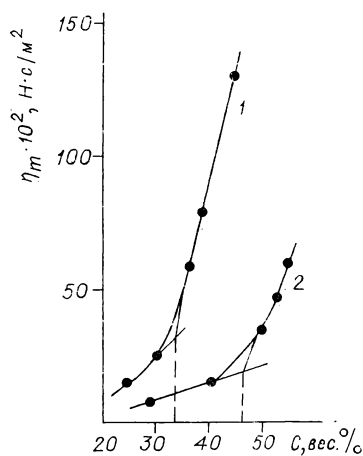


Рис. 5.3. Влияние давления на диаметр высушенных частиц [8].

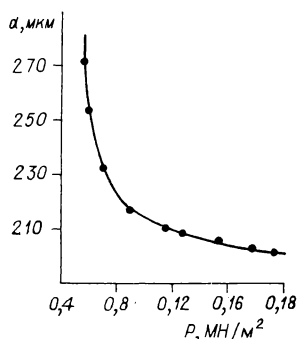


Рис. 5.2. Оптимальное содержание твердой фазы (C) в катализаторной суспензии на глин-овском каолине без добавления (1) и с добавлением (2) силиката из расчета 0,1% SiO_2 на сухое вещество [5].

лительного аммонолиза пропилена показало, что продукт, полученный распылением суспензии с вязкостью $0,0125 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, после прокаливании при 550°C характеризуется сравнительно однородным распределением частиц по размерам. Повышение вязкости примерно в 2 раза обуславливает уменьшение доли частиц диаметром меньше 40 мкм и расширение максимума в области 60—100 мкм.

Некоторое влияние на физические свойства катализаторов оказывает также температура теплоносителя: повышение температуры воздуха на входе в сушильную камеру от $155\text{—}160$ до 175°C обуславливает увеличение размера поверхности и прочности частиц, а также уменьшение доли частиц диаметром больше 88 мкм (табл. 5.2) [9]. Прочность катализаторов зависит не только от условий распылительной сушки, но и от состава материала, подвергаемого сушке. В частном случае сложных катализаторов окислительного аммонолиза пропилена прочность в значительной мере определяется содержанием в них силиказоля: с увеличением содержания его прочность возрастает. Кроме того, большое влияние на прочность

Т а б л и ц а 5.2

Влияние температуры распылительной сушки на свойства катализатора синтеза акрилонитрила (по [9])

Температура на входе в сушильную камеру, $^\circ\text{C}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Сопротивление истиранию, %	Фракционный состав, %	
				>88 мкм	<44 мкм
155—160	0,22	44	—	46,2	7,9
173	0,23	50	2,1	34,0	11,8
175	0,23	53	1,5	19,0	24,3

Таблица 5.3

Влияние силиката калия на прочность частиц микросферического катализатора [5]

Сырье	Без силиката		0,1% по SiO_2	
	C, %	Индекс прочности	C, %	Индекс прочности
Глуховский каолин	35	76	46	80
Береговский галлуазит	43	74	50	79
Новоселицкий каолин	51	70	58	78

Примечание. Индекс прочности определяли методом виброистирания.

катализаторов этого вида оказывают содержание нитрата аммония, обильное газообразование; при разложении NH_4NO_3 в процессе прокаливания сильно снижается прочность.

Существенное влияние на свойства катализаторных суспензий и катализаторов на их основе оказывают некоторые добавки. Так, Котельников и сотр. [5, 6] установили, что введение небольших количеств силикатов калия или натрия в суспензию катализаторов дегидрирования значительно улучшает их реологические свойства: снижает вязкость (см. рис. 5.2, кривая 2) и повышает прочность катализаторов (табл. 5.3). Добавка только 0,1—0,5% силикатов позволяет значительно снизить вязкость и благодаря этому существенно повысить оптимальное содержание твердой фазы в катализаторной суспензии. Особенный интерес представляет одновременное повышение прочности, обусловленное изменением характера связей и прочности пространственных структур [5].

1.2. Влияние свойств золь и условий формовки на свойства гранул, получаемых жидкостным формованием

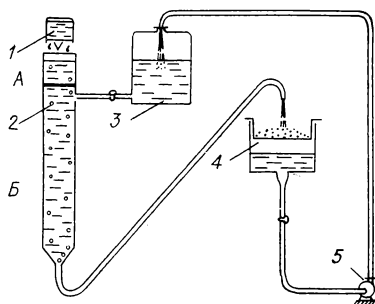
Лучше изучена и получила большее распространение так называемая «жидкостная формовка», состоящая в том, что золь формируемого вещества тем или иным способом вносят в колонну, заполненную двумя несмешивающимися жидкостями. Верхний слой, в котором происходит образование гранулы, состоит из жидких углеводов. В нижней части, в которой происходит отверждение гранулы, находится водный раствор коагулятора. Процесс жидкостного формования состоит из следующих стадий:

приготовление золь (псевдозоль) → формирование частиц → синерезис геля → ионообмен и промывка

Этим методом формируют золи и псевдозоли, а также так называемые «гетерогелевые» системы, представляющие собой суспензию

Рис. 5.4. Схема лабораторной установки для получения сферических частиц катализаторов [10].

1 — емкость для золя; 2 — формовочная колонка; А — углеводородный слой; Б — водный слой аммиака; 3 — напорная емкость для раствора; 4 — сепаратор для шариков; 5 — насос для перекачки раствора.



твердых частиц, например цеолитов, в золе. Схематическое изображение лабораторной установки для жидкостной формовки показано на рис. 5.4 (из [10]). Золи, используемые в жидкостной формовке, получают либо быстрым смешением растворов исходных веществ, либо пептизацией приготовленного ранее и промытого осадка. Концентрацию реагентов, pH и температуру золя подбирают такими, чтобы исключить преждевременное застуднение, но вместе с тем обеспечить достаточную скорость формирования и упорядочения гранул на последующих стадиях процесса (см. гл. 1).

Полученный золь тем или иным способом диспергируют в верхней части формовочной колонны, в которой находится слой углеводородов. В процессе движения через слой масла под действием поверхностного натяжения на границе раздела золь — масло капли золя принимают сферическую форму. Нижняя часть колонны заполнена раствором электролита или воды. При прохождении капли через этот слой золь должен коагулировать, а гранула — приобрести прочность, необходимую для того, чтобы сохранить форму при дальнейших операциях. После коагуляции частицы поступают в аммиачный или солевой раствор для стадии синерезиса, после чего их промывают, сушат и прокаливают.

Размер гранул катализатора зависит от концентрации золя и конструкции диспергирующего устройства, с помощью которого золь вносится в слой углеводородов и может варьироваться от нескольких десятков микрометров до нескольких миллиметров. Для получения микросферических частиц золь распыляют в слое формовочного масла с помощью форсунки под давлением воздуха. Гранулы более крупных размеров получают, направляя поток золя на специальные формующие устройства — сита, конусы и т. п.

Золь, подвергаемый жидкостной формовке, должен обладать оптимальными текучестью, вязкостью, скоростью коагуляции и застуднения. В частности, очень важным свойством золя, определяющим возможность его формования этим методом, является скорость его коагуляции, которая должна быть подобрана таким образом, чтобы за время движения капли через слой масла успела сформироваться сферическая гранула и достаточно упрочниться при прохождении через слой электролита. Если скорость коагуляции меньше оптимальной и гранулы не успевают упрочниться, то на

последующих стадиях они могут разрушиться и выход готового продукта снизится. Если, напротив, скорость коагуляции выше оптимальной, то может происходить преждевременное застуднение золя в смесителе, диспергаторе и т. д., приводящее к нарушению технологического процесса — образованию гранул неправильной формы и потому непрочных.

На скорость коагуляции оказывают влияние концентрация, рН и температура золя. Ниже мы несколько подробнее остановимся на примерах формовки сферических гранул типа силикагеля, алюмосиликагеля, кремневых катализаторов и оксида алюминия.

1.3. Влияние условий получения на пористые характеристики гранул силикагеля и алюмосиликагеля

Работами многих исследователей [11—14] изучено влияние условий проведения третьей стадии процесса получения гранул — синерезиса — на их пористую структуру и прочность. Установлено, что пористая структура катализаторов и сорбентов определяется глубиной созревания геля, зависящей от рН золя, концентрации твердой фазы в нем, длительности синерезиса, температуры, при которой протекает синерезис. Так, силикагель, полученный из гидрогеля, не претерпевшего синерезиса, имеет весьма тонкопористую структуру, преобладающий радиус пор меньше 12 Å. После синерезиса гель образует более крупнопористую структуру [11]. Более подробные исследования Неймарка и сотр. [13] показали, что при увеличении продолжительности старения силикагеля объем и радиус пор монотонно возрастают, а величина поверхности проходит через максимум (табл. 5.4).

Этими же исследователями, а также Липкиндом и сотр. [14] установлено, что повышение рН, температуры и концентрации SiO_2 в геле обуславливает увеличение объема и радиуса пор.

Концентрация SiO_2 , %	6,6	8,24	9,7	11,3
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,7	0,77	0,84	0,90

Т а б л и ц а 5.4

Влияние продолжительности старения геля SiO_2 на его пористую структуру (по [13])

Время старения гидрогеля, ч	Объем пор V_s , $\text{см}^3/\text{г}$	Поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$	Радиус пор, Å	Время старения гидрогеля, ч	Объем пор V_s , $\text{см}^3/\text{г}$	Поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$	Радиус пор, Å
0,6	0,31	725	8,6	75	0,76	650	23
4	0,45	830	11	190	0,88	580	30
20	0,56	780	14	240	0,90	420	43
52	0,71	660	21				

1.4. Влияние условий жидкостного формирования на свойства оксида алюминия

В отличие от систем на основе SiO_2 в случае оксида алюминия более пригодным исходным материалом оказались не истинные золи, а псевдозоли — продукты пептизации гидроксида алюминия кислотой. Псевдозоли представляют собой коллоидные системы высокодисперсных частиц псевдобемита, стабилизированных основными солями алюминия, легко коагулирующие при повышении pH; их получают обработкой промытого гидроксида соляной или азотной кислотой (см. гл. 1). Как исходный материал для получения гранулированного Al_2O_3 псевдозоли обладают рядом преимуществ по сравнению с «истинными» золями, так как содержание основного вещества в них значительно выше, а побочных продуктов (солей) — меньше, чем в истинных золях. Свойства псевдозолей оказывают большое влияние на их формуемость и качество получаемых гранул, поэтому к ним предъявляется ряд требований: а) они должны быть достаточно стабильны и обладать тиксотропностью, чтобы не происходило преждевременного загустевания в реакторе, коммуникациях и пр.; б) за время прохождения водного слоя должны происходить коагуляция золя и отверждение гранул, иначе при последующих операциях произойдет сильная деформация и даже разрушение гранул, вследствие чего выход сферических частиц уменьшится; в) для пептизации осадка должно требоваться минимальное количество кислоты, так как большой расход кислоты усложнит утилизацию стоков.

Исследование свежееосажденного геля гидроксида алюминия показало, что он состоит по крайней мере из трех фаз: жидкой, гелеобразной и кристаллической, разделяющихся при центрифугировании. Жидкая фаза содержит истинный и коллоидный растворы основных солей алюминия; гелеобразная фаза представляет собой конгломерат нитевидных слабоокристаллизованных частиц псевдобемита и кристаллическая — окристаллизованный псевдобемит. При обработке осадка малым количеством кислоты (менее 0,2 моля на моль Al_2O_3) происходит более или менее полное разрушение агрегатов и, как следствие, разрушение его коагуляционной структуры, система становится текучей и пригодной для формирования. При увеличении количества кислоты сверх этого значения объем твердой фазы начинает увеличиваться вследствие набухания частиц, обусловленного пептизацией агрегатов. При добавлении кислоты в количестве $\geq 0,3$ моля на моль Al_2O_3 вся система превращается в гель и уже не разделяется на центрифуге. Авторы [15, 16] считают, что оптимальным является молярное отношение $\text{HNO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равное 0,15.

Так же, как и в случае истинных зольей (например, SiO_2), стабильность псевдозолей сильно зависит от содержания в них электролитов, которые могут присутствовать в недостаточно отмытом гидрогеле гидроксида алюминия. Поэтому гидроксид необходимо тщательно отмывать, не допуская попадания в псевдозоль солей в количестве больше некоторой предельной величины, зависящей от природы

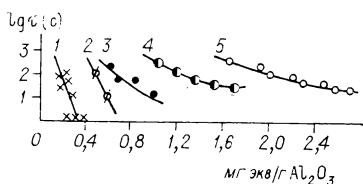


Рис. 5.5. Влияние природы и концентрации электролитов на продолжительность затвердевания псевдозоля (по [17]).

1 — сульфаты Na, K, NH_4 , Ni;
 2 — H_2SO_4 ; 3 — NH_4NO_3 ; 4 — $AlCl_3$; 5 — HNO_3 .

электролита и свойств гидрогеля. Следует отметить, что даже сравнительно небольшие концентрации $NaNO_3$ и Na_2SO_4 резко снижают устойчивость псевдозолей. Неотмытый или недостаточно отмытый гидроксид пептизируется только при сравнительно высоком содержании HCl или не пептизируется совсем. Эффективность коагулирующего действия электролитов зависит от их природы, особенно от природы аниона. По скорости застудневания псевдозолей авторы [17] разделяют исследованные электролиты на три группы. В первую, наиболее эффективную, группу включают соединения, которые могут химически взаимодействовать со стабилизатором псевдозоля: $NaOH$, H_2SO_4 и соли двухосновных кислот; во вторую (промежуточную) — нитраты и хлориды K, Na, NH_4 , Ni, Ca. В этом случае затвердевание, по-видимому, происходит по концентрационному механизму. К третьей группе отнесены наименее эффективные коагуляторы: HCl, HNO_3 , NH_4Cl и $Al(NO_3)_3$. По мнению авторов [17], электролиты третьей группы взаимодействуют с дисперсной фазой, что приводит к загустеванию системы. В отличие от предыдущих в этом случае коагуляция обратима (рис. 5.5).

Существенное влияние на формуемость золя и прочность гранул оказывают количество вводимой кислоты и содержание воды в гидрогеле. Для гидрогелей, исследованных в работе [17], оптимальным являются отношение $HCl : Al_2O_3 = 0,1-0,2$ и влажность 84—90%.

Наряду с прочими факторами пластическая прочность P_m золя (и, следовательно, его текучесть) зависит от его возраста, с увеличением которого P_m возрастает. Например, для свежего золя, полученного из алюминатного гидроксида, осажденного CO_2 , P_m равно $0,4 \cdot 10^3$ Н/м², через 1 ч оно возрастает до $25 \cdot 10^3$ Н/м², а через 1 сут — до $1 \cdot 10^4$ Н/м² [18].

Капля золя, проходя через верхний углеводородный слой жидкости в колонне, принимает сферическую форму. Однако достаточной механической прочностью эта частица не обладает, и в дальнейшем ее необходимо упрочнить, а также нейтрализовать и, по возможности, удалить кислоту, введенную для пептизации гидроксида. Эти процессы сопровождают прохождение гранулы через слой водного раствора аммиака. Для понимания процессов нейтрализации и твердения гранулы весьма важно знать кинетику их протекания. Оказалось, что процесс идет вначале очень быстро, а затем резко замедляется, что, по мнению авторов [19], обусловлено диффузионным характером процесса нейтрализации: быстрым образованием внешнего плотного слоя гидроксида с последующей сравнительно медленной диффузией раствора через этот плотный слой. Скорость

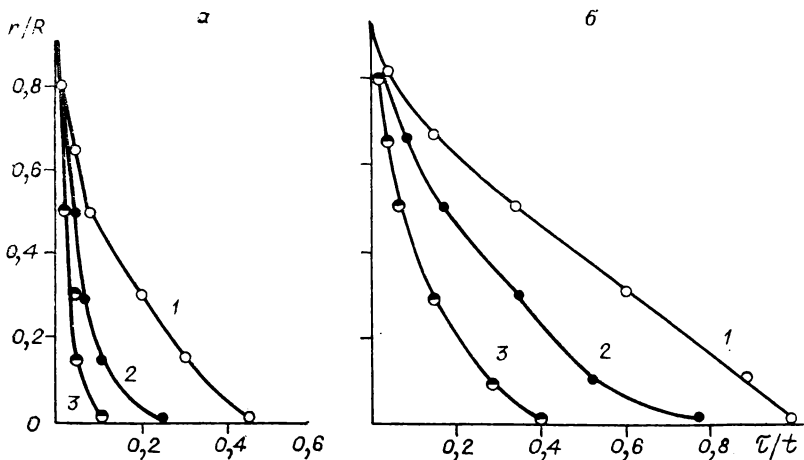


Рис. 5.6. Зависимость времени нейтрализации гранул от концентрации аммиака и содержания Al_2O_3 в пасте (по [19]).

t — полное (11 мин) и τ — текущее время; r — радиус не взаимодействующего ядра; R — радиус гранулы. Концентрация NH_3 , %: 1 — 5,3; 2 — 11,8; 3 — 23. Содержание Al_2O_3 , г/л: а — 105; б — 265.

нейтрализации зависит от состава системы: концентрации Al_2O_3 в золе и NH_3 — в нижнем слое колонны. Как видно из рис. 5.6, уменьшение концентрации Al_2O_3 в золе и увеличение концентрации NH_3 в растворе обуславливают увеличение скорости нейтрализации [19].

Продолжительность пребывания гранул в растворе аммиака, а также структура частиц золя оказывают влияние на пористую структуру и прочность Al_2O_3 . В работе [20] исследовано влияние этих параметров на пористую структуру и прочность прокаленных при 650°C гранул, полученных формовкой трех золей, различавшихся структурой частиц, из которых они состояли. По результатам электронно-микроскопических и рентгеновских исследований, золь I состоял из окристаллизованных частиц псевдобемита размером $40 \times 40 \text{ \AA}$; золь II также состоял из частиц окристаллизованного псевдобемита размером $50 \times 50 \text{ \AA}$; золь III представлял собой смесь частиц слабокристаллизованного псевдобемита и кристаллической фазы. При всех концентрациях гидроксидов в золе и NH_3 в водном слое прочность гранул Al_2O_3 из золей I и II достигает минимума при продолжительности нейтрализации 1—3 мин. Гранулы, полученные из золя III, характеризуются одинаковой и очень низкой прочностью (рис. 5.7).

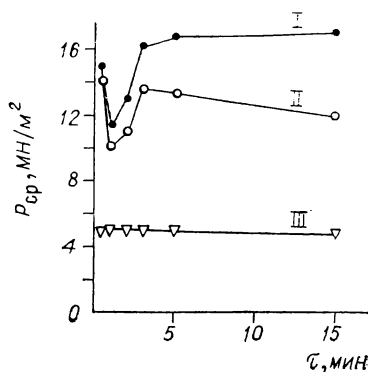


Рис. 5.7. Зависимость прочности гранул от продолжительности нейтрализации (по [20]).

Концентрация аммиачного раствора 23 мас. %; I—III — номера серии.

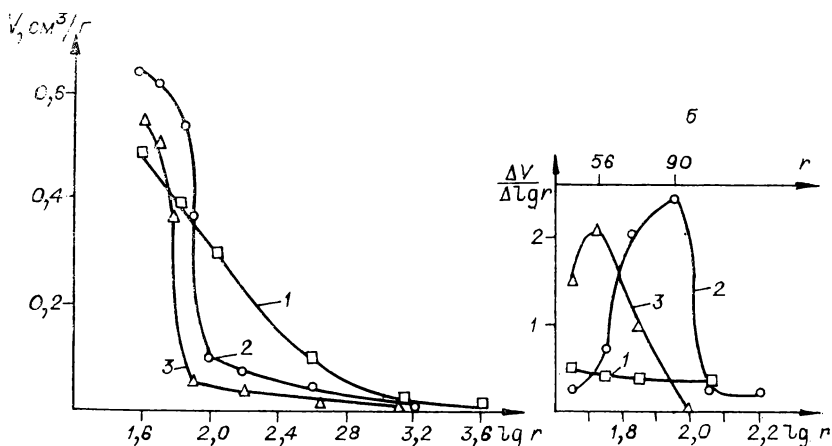


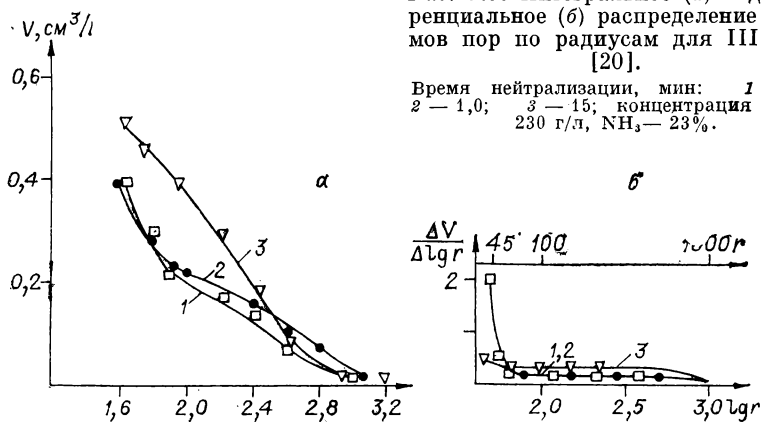
Рис. 5.8. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение объемов пор по радиусам для I золя [20].

Время нейтрализации, мин: 1 — 0,5; 2 — 1, 0; 3 — 5; концентрация Al_2O_3 230 г/л, NH_3 — 23%.

Увеличение продолжительности стадий нейтрализации вызывает существенные изменения пористой структуры гранул золя I, происходящие в течение первых трех минут: объем и преобладающий радиус пор возрастают, распределение пор по радиусам становится более четким. При более длительном соприкосновении с раствором структура больше не изменяется (рис. 5.8). Для гранул, полученных из золя III, также наблюдается увеличение общего объема пор, но максимума на дифференциальных кривых нет, что, вероятно, обусловлено поликристаллическостью этого золя (рис. 5.9). По мнению авторов работы [20], наблюдаемые явления можно объяснить тем, что благодаря малой скорости диффузии аммиака внутрь гранулы при небольшой (менее 3 мин) продолжительности нейтрализа-

Рис. 5.9. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение объемов пор по радиусам для III золя [20].

Время нейтрализации, мин: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 15; концентрация Al_2O_3 230 г/л, NH_3 — 23%.



Влияние способа формовки на прочность и пористую структуру оксида алюминия (по [21])

Ручная формовка				Жидкостная формовка			
Прочность на раскол, кг/мм диаметра	Объем пор, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	Средний радиус, Å	Прочность на раскол, кг/мм диаметра	Объем пор, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	Средний радиус, Å
2,3	1,16	250	93	2,4	1,05	230	90
9,4	0,38	190	39	12,3	0,33	230	29
5,6	0,4	310	26	9,7	0,39	230	34
3,4	0,47	300	31	5,8	0,41	250	33
1,5	0,52	310	34	5,6	0,30	230	26
1,3	0,84	270	60	8,3	0,62	220	57
1,3	0,64	270	46	5,3	0,40	280	29
0,5	1,0	315	64	5,3	0,44	300	29
0,7	0,62	260	48	1,3	0,35	230	31

ции создается различие в структуре геля во внешней и внутренней частях гранулы, вследствие чего при последующих операциях (транспортировке, сушке и прокаливании), связанных с механическими воздействиями, гранулы разрушаются. По мере увеличения глубины нейтрализации различия в структуре и связанные с этим напряжения снимаются, соответственно прочность возрастает. Независимость прочности гранул, полученных из золя III, от продолжительности нейтрализации, возможно, обусловлена быстрой диффузией NH_3 внутрь гранул вследствие их разнороднопористой структуры.

Большой интерес представляет выяснение влияния способа формирования на прочность гранул оксида алюминия. Для этого в работе [21] были сопоставлены физические свойства: прочность, пористая структура и величина поверхности образцов, полученных жидкостной и ручной формовкой ²⁾ (табл. 5.5, рис. 5.10). Оказалось, что величина поверхности и объем пор образцов, полученных ручной формовкой, несколько больше, а прочность несколько меньше, чем у образцов, полученных жидкостной формовкой. Так как известно, что прочность гранул зависит и от структуры пор (уменьшается при увеличении объема и радиу-

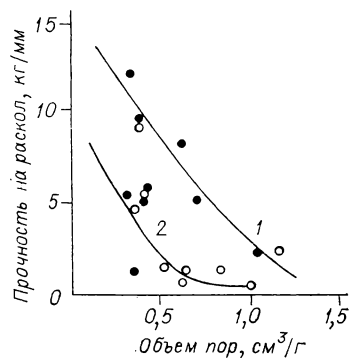


Рис. 5.10. Зависимость между общим объемом пор оксида алюминия и прочностью гранул на раскол (по [21]).

1 — ручная формовка; 2 — жидкостная формовка.

² Гранулы формовали вручную из отжатой лепешки гидроксида алюминия, который не подвергали воздействию давления или химических веществ. Пористая структура и прочность обусловлены только свойствами исходного осадка.

са пор [22]), то сравнение прочности гранул, формованных различными способами, правомерно только для образцов с одинаковой пористой структурой. Поскольку мы не располагаем такими данными, то на рис. 5.10 нанесена зависимость прочности от общего объема пор; видно, что в обоих случаях с увеличением объема пор прочность снижается. При этом, несмотря на довольно большой разброс точек, образцы, полученные жидкостной формовкой, прочнее формованных вручную. Это, вероятно, обусловлено разрушением агрегатов и переупаковкой первичных частиц под влиянием кислоты, вводимой для пептизации гидроксида, и сил поверхностного натяжения на границе золь — жидкость. Наблюдавшийся разброс, вероятно, вызван учетом распределения пор по размерам.

2. ФОРМОВАНИЕ ПАСТООБРАЗНЫХ МАСС. ЭКСТРУЗИЯ

Большое распространение как в лабораторном, так и в промышленном масштабе получили методы грануляции, основанные на экструзии пастообразных масс.

Экструзионная формовка базируется на определенных структурно-механических свойствах формируемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь ее восстанавливать. Благодаря этому под действием механических усилий формовочной машины (шнек, лопасти, приспособление для протирки) масса становится менее вязкой, приобретает пластичность и поддается продавливанию через фильеру. После выхода из фильеры и снятия напряжения происходит тиксотропное восстановление пластической прочности, и отформованные гранулы становятся пригодными для дальнейшей транспортировки.

В лабораторных условиях формовка экструзионной часто производится с помощью так называемого «шприца», представляющего собой цилиндрическую трубку, внутри которой на винтовом штоке перемещается поршень, выдавливающий массу; шток закреплен муфтой на нарезке; на противоположном конце трубки также на резьбе закреплена фильера, через которую и формируется пастообразная масса. Образующиеся при этом длинные цилиндрические частицы после высушивания разрезают вручную на гранулы желаемого размера.

Для формовки в заводских условиях существует много разновидностей формовочных машин. Наиболее распространенными являются протирочные и шнековые, различающиеся интенсивностью механических усилий, которые прилагаются к массе для образования гранулы. Возможность экструдирования той или иной конкретной массы и параметры машин, необходимых для этого, определяют ее структурно-механическими свойствами. К сожалению, для катализаторных масс эти свойства практически не изучены. Поэтому мы ограничимся изложением некоторых результатов, полученных

при изучении экструзии керамических масс, обладающих структурно-механическими свойствами, сходными с катализаторными.

Согласно [23—28] в общем случае структурно-механические свойства не могут определяться каким-либо одним показателем, необходимо привлекать ряд независимых друг от друга параметров. Таковыми могут быть:

1. Модули упругости (сдвига) E , Н/м²;

а) условно-мгновенный модуль $E_1 = P/\epsilon_0$, соответствующий собственно упругой деформации ϵ_0 , развивающейся после наложения напряжения сдвига P и исчезающей после разгрузки со скоростью звука в данной системе;

б) эластический модуль $E_2 = P/(\epsilon_m - \epsilon_0)$, соответствующий упругой задержанной деформации;

в) равновесный модуль $E = P/\epsilon_m = E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$; $1/E = 1/E_1 + 1/E_2$, соответствующий полному развитию эластической деформации ϵ_m ; равновесный модуль E заменяет E_1 и E_2 в тех случаях, когда невозможно строгое разграничение во времени упругой и замедленно развивающейся, т. е. эластической деформации.

2. Вязкость η , Н·с/м²:

а) наибольшая предельная (ньютоновская) вязкость, т. е. условно-постоянная вязкость практически неразрушенной структуры η_0 ;

б) наименьшая постоянная вязкость практически предельно разрушенной структуры η_m ;

переходными между η_0 и η_m являются значения эффективной (так называемой структурной) переменной вязкости, убывающей с ростом напряжения (или градиента скорости): $\eta_0 > \eta(P) > \eta_m$;

в) наибольшая пластическая вязкость (шведовская)

$$\eta_1 = \frac{P - P_{k1}}{(d\epsilon/d\tau)_{P \rightarrow P_{k1}}};$$

г) наименьшая пластическая вязкость (бингамовская)

$$\eta_m = \frac{P - P_{k2}}{d\epsilon/d\tau};$$

д) вязкость упругого последствия — развития эластической деформации η_2 .

3. Граничные напряжения P_i , Н/м²:

а) условная граница практически неразрушенной структуры P_r' (граница условно-постоянной вязкости);

б) условная граница практически предельно разрушенной структуры P_m' .

4. Пределы текучести P_k , Н/м²:

а) истинный предел текучести P_k , совпадающий с истинным пределом упругости (предел ползучести);

б) условный статический предел текучести P_{k1} ;

в) условный динамический (бингамовский) предел текучести P_{k2} .

5. Прочность структуры, Н/м²:

а) при упруго-хрупком или эластическом разрыве P_m ;

б) при пластично-вязком разрушении P_r .

Значения прочности в общем случае зависят от задаваемой скорости нагружения (или скорости деформации), вследствие релаксации убывая с уменьшением скорости.

При помощи этих констант, получаемых непосредственно из опыта, могут быть вычислены: максвелловы периоды релаксации $\theta_1 = \eta_0/E$, период упругого последействия $\theta_2 = \eta_2/E_2$, эластичность $E_1/(E_1 + E_2)$, деформируемость $1/E_1$, $1/E_2$, $1/E$, текучесть $1/\eta$, подвижность $1/\eta^*$ и пластичность по Воляровичу P_{k1}/η_1 или P_{k2}/η_m [24]. Эти характеристики позволяют объединить деформационное поведение упруго-пластичных твердых тел и структурированных высоковязких жидкостей и достаточно полно описать структурно-механические свойства сложных дисперсных систем промежуточного характера между идеально-упругими телами и истинно-вязкими жидкостями [23].

При постоянных значениях напряжения сдвига P механические свойства формуемых масс могут быть выражены уравнением

$$\epsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P - P_{k1}}{\eta_1} \tau + \frac{P}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}} \right) = \epsilon'_0 + \epsilon'_0 \tau + \epsilon'_2.$$

Уравнение показывает, что механические свойства коагуляционных структур глинистых минералов могут быть охарактеризованы следующими не зависимыми друг от друга константами: модулем быстрой эластической деформации E_1 , модулем медленной эластической деформации E_2 , условным статическим пределом вязкости P_{k1} , наибольшей пластической шведовской вязкостью η_1 и эластической вязкостью η_2 .

Экспериментальные исследования показали, что по характеру развития деформаций глинистые материалы можно разделить на шесть структурно-механических типов:

$$0 - \epsilon'_0 > \epsilon'_2 > \dot{\epsilon}'_1 \tau; \text{ I} - \epsilon'_2 > \epsilon'_0 > \dot{\epsilon}'_1 \tau; \text{ II} - \epsilon'_2 > \dot{\epsilon}'_1 \tau > \epsilon'_0;$$

$$\text{III} - \epsilon'_0 > \dot{\epsilon}'_1 \tau > \epsilon'_2; \text{ IV} - \dot{\epsilon}'_1 \tau > \epsilon'_0 > \epsilon'_2;$$

V - $\dot{\epsilon}'_1 \tau > \epsilon'_2 > \epsilon'_0$, где $\epsilon'_0 = P/E_1$ — быстрая эластическая деформация; $\epsilon'_2 = \frac{P}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}} \right)$ — медленная эластическая деформация; $\dot{\epsilon}'_1 = (P - P_k)/\eta_1$ — пластическая деформация.

Рис. 5.11 позволяет определить принадлежность исследуемого материала к тому или иному структурно-механическому типу. Пасты со структурой *нулевого и третьего типа* формируются плохо. Керамическим массам такого рода свойственно хрупкое разрушение структуры. *Первый и второй структурные* типы глинистых паст,

характеризующиеся значительным развитием медленных эластических деформаций, *формируются хорошо*. Массы четвертого и пятого структурных типов характеризуются значительным развитием пластических деформаций. Они легко деформируются и склонны к пластическому разрушению [26, 27]. Таким образом, наилучшими для формования глин являются массы первого и второго типов. Принадлежность материала к тому или иному типу можно изменять в желаемом направлении.

В ряде случаев, в зависимости от условий или предъявляемых требований, достаточно пользоваться не всеми, а только одной или несколькими характеристиками. Для упрощения сравнительной оценки деформационных свойств керамических масс было предложено использовать величину условной мощности деформации $N_{\text{еул}}$, представляющую собой мощность, которую необходимо развить для деформирования 1 см^3 массы с градиентом скорости 0.001 с^{-1} . По мнению Ничипоренко [24], эта величина может однозначно характеризовать деформационные свойства керамических масс.

Работами Ребиндера и его школы найдено, что эффективными методами регулирования реологических свойств формуемых масс могут служить: а) изменение влажности; б) введение малых добавок электролитов и поверхностно-активных веществ; в) смешение материалов с различными структурно-механическими свойствами; г) механическая обработка дисперсных систем.

2.1. Влияние влажности пасты на ее реологические свойства и пористую структуру продуктов формования

Согласно представлениям физико-химической механики, коллоид, будь то разбавленный золь или паста, является системой твердых частиц, распределенных в дисперсионной среде, например воде. В системе глина — вода характер связи воды с твердыми частицами различен. Авторы [26] выделяют следующие типы связи воды а) конституционная (структурная) вода; б) прочно связанная — адсорбированная в первом монослое; в) слабо связанная вода гидратных оболочек; г) «свободная», которая иммобилизована³⁾ в

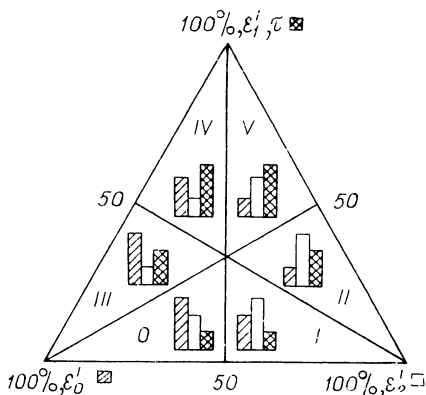


Рис. 5.11. Структурно-механическая классификация глинистых суспензий [26].

0—V — структурно-механические типы.

³ «Иммобилизация» — уменьшение подвижности жидкой фазы, обусловленное механическим захватом ее внутренней структурой дисперсной фазы [26].

коагуляционной структуре пасты. Концентрация воды в системе, толщина гидратных оболочек и соотношение между количеством «свободной» и «связанной» воды в значительной мере определяют реологические и другие свойства системы.

Исследование влияния содержания воды на структурные характеристики системы показало, что по мере увеличения влажности (W) пластическая прочность уменьшается. Кривые $P_m = f(W)$ можно аппроксимировать двумя прямолинейными участками, имеющими различные наклоны к оси абсцисс. Первый, более крутой, участок характеризует дисперсные системы, содержащие воду в количестве, не достаточном для полного развития гидратных оболочек. Более пологий участок кривой соответствует появлению наряду с адсорбционно-связанной также существенных количеств иммобилизованной воды.

Экспериментальными исследованиями [23, 24] установлено, что оптимальным для экструзионного формования керамических материалов является влагосодержание, соответствующее точке пересечения прямолинейных участков кривой на рис. 5.12, т. е. такое, при котором гидратные оболочки уже достигли максимального развития, а «свободной» воды еще нет. Если концентрация воды меньше оптимальной, то пластическая прочность массы велика и масса формуется плохо; если, напротив, влажность массы выше оптимальной, в системе содержится свободная вода и формуемость снова ухудшается.

Влияние влагосодержания в пасте на ее реологические свойства исследовано на примере ванадиевых катализаторных паст, полученных на основе белой сажи [29]. В качестве характеристик для оценки формуемости методом экструзии были приняты прочность структуры (вязкость) массы при длительном приложении к ней касательных напряжений и время, в течение которого масса, находящаяся под нагрузкой, сохраняет вязкость, позволяющую ей удерживать заданную форму. Исследование показало, что при приложении касательных напряжений вначале происходит снижение вязкости (рис. 5.13), обусловленное разрушением исходной структуры материала, благодаря чему «иммобилизованная» вода перераспределяется между частицами, образуя гидратные оболочки, способствующие уменьшению вязкости вследствие облегчения скольжения частиц друг относительно друга (участок кривой a). Дальнейшее изменение вязкости зависит от влажности пасты: если влагосодержание пасты выше оптимального, то под действием напряжений вязкость снижается до некоторой малой величины, не изменяющейся в течение длительного времени; масса растекается и не поддается формовке (см. рис. 5.13, кривая 3). Если влагосодержание близко к оптимальному, отвечающему максимальному развитию гидратных оболочек, то после снижения вязкости, происходящего вследствие перераспределения воды, с течением времени твердые частицы массы ориентируются вдоль линий приложения сил, что приводит к увеличению числа контактов между частицами и упрочнению структуры (участок c). Повышение механических напряжений в массе при-

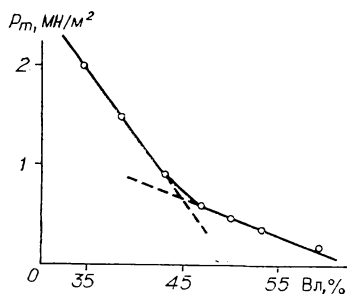


Рис. 5.12. Графическое определение оптимальной влажности массы на примере चा-совярской глины [24].

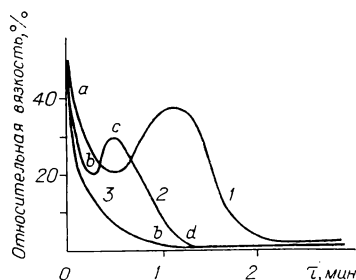


Рис. 5.13. Зависимость вязкости ванадиевых формовочных масс различной влажности без пластифицирующих добавок от времени приложения касательных напряжений (по [29]).

Влажность, %: 1 — 30; 2 — 34; 3 — 38.

водит к деформации и разрушению гидратных оболочек, повышению количества несвязанной воды, снижению вязкости и, как следствие, ухудшению формуемости (см. рис. 5.13, кривая 2). В случае масс, содержащих воду в количестве, меньшем оптимального, характер изменений вязкости такой же, однако вся кривая перемещается в сторону больших времен и сопровождается большими механическими напряжениями в массе (кривая 1).

Повышение содержания воды в пасте при формовании ванадий-диатомитового катализатора СВД от 24 до 36% позволяет снизить давление, необходимое для продавливания пасты через фильеру, от ~ 20 МН/м² почти до нуля. Общий объем пор при этом возрастает от ~ 0.27 до ~ 0.4 см³/г (рис. 5.14), в результате чего увеличивается каталитическая активность. Авторы считают, что для получения активного катализатора паста должна содержать не менее 30% воды [30].

Аналогичные результаты получены в нашей лаборатории Симоновой, которая исследовала влияние влажности формируемой пасты на пористую структуру и каталитическую активность ванадиевых катализаторов в процессе окисления двуокиси серы. Пасту готовили смешением расчетных количеств порошка, содержащего $\sim 8\%$ V_2O_5 , 35,5 и 10,5% сульфатов К и Na соответственно и 46% силикагеля с водой. Как видно из табл. 5.6, с увеличением влажности от 30 до 40% объем пор возрастает от 0,2 до $\sim 0,45$ л/кг, что обуслов-

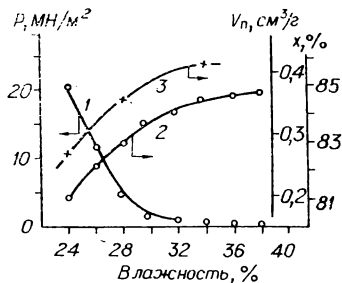


Рис. 5.14. Влияние влажности пасты на давление прессования (1), объем пор (2) и конверсию SO_2 (3) (по [30]).

Влияние влажности пасты на свойства ванадиевого катализатора ИК-1-4 (рН=0,5)

Влажность, мас. %	Объем пор, л/кг	P_0 , МПа	Константа скорости $\cdot 10^8$, л SO_2 /кг \cdot с \cdot Па			
			485°C, $X=70\%$		420°C, $X=90\%$	
			$K_{\text{кин}}$	$K_{\text{диф}}$	$K_{\text{кин}}$	$K_{\text{диф}}$
30	0,2	3,8	7,0	1,4	—	0,48
34	0,30	2,5	—	—	1,4	0,70
36	0,32	—	—	2,20	—	0,75
39	0,37	1,6	—	2,2	1,45	1,00
40	0,45	0,9	7,2	2,7	1,70	0,9
42	0,47	0,9	—	—	1,53	1,1

ливают существенное увеличение активности в диффузионной области как при 485, так и при 420°C. Дальнейшее увеличение влажности уже мало влияет на активность, отнесенную к 1 г катализатора; прочность гранул при этом существенно снижается.

Влажность пасты перед формовкой оказывает большое влияние и на пористую структуру силикагелей, получаемых осаждением коагелей из растворов силиката натрия в присутствии азотнокислого аммония с последующей пластификацией и формовкой. При уменьшении содержания воды в геле от 88 до 67% объем пор уменьшается более чем в 2 раза, а преобладающий радиус пор — в 3 раза [31].

Исследование влияния влажности пасты бидисперсного силикагеля, получаемого склеиванием прокаленного и размолотого силикагеля гелем SiO_2 , перед формовкой показало (рис. 5.15), что радиус и объем тонких пор не зависят от влажности формируемой пасты и равны радиусу и объему пор исходного силикагеля. Размер крупных пор, а также общий объем их определяются влажностью пасты.

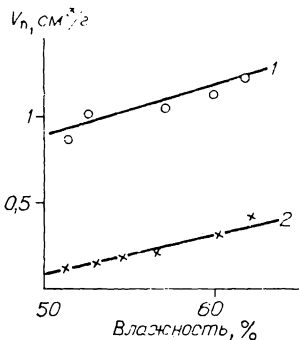


Рис. 5.15. Зависимость общего объема пор (1) и объема макропор (2) от влажности формируемой пасты силикагеля [33].

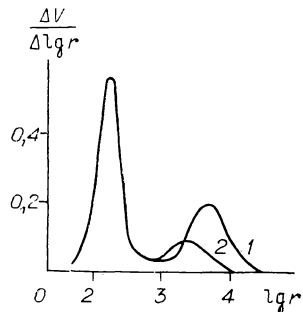


Рис. 5.16. Распределение пор по радиусам в зависимости от влажности пасты железохромового катализатора [34].

Влажность, %: 1 — 25; 2 — 20.

С увеличением влажности пасты от 51 до 62 вес. % преобладающий радиус крупных пор возрастает от 3000 до 10 000 Å, а объем их — от 0,1 до 0,4 см³/г [33]. Аналогичная зависимость наблюдалась и в работе [34]: объем и преобладающий радиус крупных пор в железохромовом катализаторе, полученном формовкой оксида железа и хромового ангидрида, зависят от содержания воды в пасте перед формовкой. Как видно из рис. 5.16, даже небольшое уменьшение влажности, всего от 25 до 20 %, приводит к существенному изменению структуры крупных пор: увеличению плотности упаковки макрочастиц, уменьшению объема и размера пор с радиусом больше 1000 Å; структура тонких пор при этом не изменяется [34].

Весьма интересна работа [35], в которой исследовалась зависимость между реологическими свойствами пасты из оксида цинка, пористой структурой и прочностью серопоглотителя. Результаты исследования показали, что между пластической прочностью (P_m), общей пористостью (ОП) и механической прочностью гранул (МП) существует непосредственная связь. По мере увеличения P_m общая пористость снижается, а механическая прочность возрастает. Наиболее интенсивные изменения этих свойств происходят в области $P_m = 5\text{—}10$ Н/м², совпадающей с оптимальной формовочной влажностью, при которой концентрация воды в массе достаточна для полного развития гидратных оболочек, обеспечивающих хорошую формуемость, а избыточная вода отсутствует. Серопоглотитель, полученный из массы, имеющей вследствие присутствия свободной воды $P_m < 5$ Н/м², характеризуется повышенным объемом пор и пониженной прочностью. Массы, содержащие воду в количестве, меньшем оптимального, и имеющие большую пластическую прочность, обладают пониженной пористостью и повышенной механической прочностью [35].

Таким образом, влажность пасты перед формовкой является важным фактором, влияющим на ее реологические свойства и формирование структуры катализаторов. Реологические свойства, от которых зависит формуемость пасты, определяются развитием гидратных оболочек вокруг частиц. Оптимальные свойства достигаются при полном развитии этих оболочек. При недостаточном содержании воды формуемость ухудшается вследствие повышения пластической прочности. При избытке ее формуемость снова ухудшается из-за чрезмерного снижения пластической прочности и «разжижения» массы.

Максимальный объем пор зависит в основном от содержания воды в исходной пасте. Если бы можно было удалить всю интермицеллярную жидкость (в данном случае воду) в отсутствие капиллярных сил, сжимающих структуру, то объем пор (V_n) определялся бы объемом воды, заключенной в геле, следующим образом: $V_n = W/(1 - W)\rho_{ж}$, см³/г, где W — влажность, г Н₂О/г пасты; $\rho_{ж}$ — плотность воды или другой интермицеллярной жидкости. В действительности, однако, реальный объем пор значительно меньше. Как

Влияние влажности пасты при формировании на пористую структуру осажденного силикагеля (по [31, 32])

Содержание воды в геле, мас. %	Объем пор $V_{\text{п}}$, см ³ /г	Объем воды на 1 г SiO ₂ $V_{\text{в}}$, см ³ /г	$V_{\text{п}}/V_{\text{в}}$	Преобладаю- щий радиус пор, А
88,0	1,6	7,3	0,22	120
77,0	0,88	3,5	0,25	80
72,8	0,77	2,7	0,28	50
67,0	0,66	2,03	0,32	37

видно из табл. 5.7, степень усадки объема пор ($V_{\text{п}}/V_{\text{в}}$)⁴ под действием капиллярных сил при сушке весьма велика: для паст силикагеля с разной влажностью объем пор составляет всего 20—30 % от максимально возможного. Существенно изменяются также характеристики пористой структуры: при уменьшении содержания воды в пасте только на ~30 % объем пор уменьшается в 2,7 раза, а средний радиус пор — примерно в 4 раза. Прочность при этом повышается [32].

Таким образом, во избежание получения неблагоприятной пористой структуры катализаторов при грануляции необходимо строго следить за влажностью гранулируемого материала.

2.2. Влияние добавок на реологические свойства паст и структуру получаемого продукта

Реологические свойства и соответственно формуемость масс можно изменять введением различных добавок. Исследованные различными авторами вещества можно разделить на два класса: 1) неорганические и 2) органические, поверхностно-активные вещества.

Влияние неорганических добавок. Ничипоренко [24] исследовал влияние малых добавок гуматов натрия, NaOH и Ca(OH)₂ на реологические свойства трех видов глин: виноградовской, часов-ярской и спондиловый. Виноградовская глина формуется хорошо без добавок; часов-ярская глина характеризуется низкими показателями эластичности и периода релаксации, высокой пластичностью; спондиловая глина имеет пониженные значения эластичности и периода релаксации.

Характер влияния добавок зависит как от их природы, так и от состава и свойств глины. Так, добавки NaOH отрицательно влияют на условный статический предел текучести и пластическую вязкость масс из всех трех видов глин. Введение NaOH в глины типа спондиловой и часов-ярской обуславливает преимущественное развитие пластических деформаций и, следовательно, уменьшение величины периода релаксации. Введение такой добавки в массы из глин типа

⁴ Усадка объема гранул выражается: $(V_{\text{в}} + 1/\rho)/(V_{\text{п}} + 1/\rho)$, где $1/\rho$ — объем скелета твердой фазы.

виноградовской понижает эластичность и пластичность. Авторами [24] сделан вывод, что добавка щелочных электролитов может быть рекомендована для масс с низкой пластичностью и большим периодом релаксации. Аналогичный результат получен и при введении щелочных гуматов.

Добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ коагулируют коллоидный компонент, что обуславливает необходимость в повышении влагосодержания глины. В массах из спондиловой и часов-ярской глин преимущественное развитие получают пластические деформации. Массы из виноградовской глины при добавке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ упрочняются, а эластичность и пластичность их уменьшаются. В целом добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ухудшают соотношение основных реологических показателей.

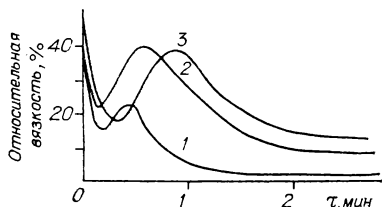
Так как активность и селективность катализаторов весьма чувствительны к примесям и введение добавок может ухудшить каталитические свойства систем, этот метод следует применять с осторожностью. Более перспективным представляется улучшение структурно-механических характеристик введением поверхностно-активных веществ.

Влияние добавок поверхностно-активных веществ. В упоминавшейся уже работе [29] было исследовано влияние добавок ПАВ на вязкость ванадиевых формовочных масс, содержащих одинаковое количество влаги. Из рис. 5.17 видно, что введение в формовочную массу только 0,5% ОП-7 резко повышает прочность структуры и увеличивает время структурообразования. Прочность образовавшейся структуры, содержащей ПАВ, значительно выше прочности массы без ПАВ, даже после длительного воздействия напряжений. Увеличение добавки ПАВ до 1 мас. % снижает продолжительность гомогенизации и диспергации исходной массы. При более длительном времени скорости изменения структуры масс, содержащих 0,5 и 1 мас. % ПАВ, практически равны. По мнению авторов, наблюдаемое при введении ПАВ улучшение формуемости обусловлено увеличением прочности адсорбированных гидратных оболочек на поверхности твердых частиц формируемой массы.

Эффективность действия зависит от природы и концентраций ПАВ. При использовании в качестве поверхностно-активного вещества ОП-7 оптимальной концентрацией является 0,5%. Олеиновая кислота ухудшает формуемость, а карбоксиметилцеллюлоза практически не изменяет ее по сравнению с исходной массой.

Существенное влияние ПАВ на физические свойства поглотителя сернистых соединений показано также в работе [35]. Введение в дисперсионную среду 5% карбоксиметилцеллюлозы или поливинилитово-

Рис. 5.17. Зависимость вязкости ванадиевых формовочных масс с влажностью 34% от времени приложения касательных напряжений при различном содержании ПАВ ОП-7, мас. %: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 0,5 [29].



го спирта повышает механическую прочность от 8,0 до 10,0 МН/м². Добавка ПАВ в систему ZnO — вода позволяет также повысить величину поверхности ZnO приблизительно в 2 раза. Усиливаются пластические свойства массы.

Поверхностно-активные вещества могут служить не только для увеличения, но и для уменьшения вязкости системы. Так, Круглицкий и сотр. [36] исследовали влияние предельных кислот на реологические свойства водных дисперсий оксида никеля и оксида железа, используемых в производстве ферритов. Опыты показали, что малые добавки (0,2—0,3%) уксусной и муравьиной кислот могут быть эффективными «разжижителями» дисперсий.

2.3. Влияние механической обработки

Распространенным способом изменения структурно-механических свойств глинистых систем является механическая обработка паст. Особенно существенно это влияние для материалов, состоящих из игольчатых и волокнистых частиц. В работе [37] было исследовано влияние прокатки пасты палыгорскита на ее реологические свойства. Условия обработки были выбраны таким образом, что у одного из образцов направление деформации совпадало с плоскостью прокатки, а у другого было ей перпендикулярно. В первом случае механическая обработка изменила свойства так, что паста перешла из структурно-механического типа V в тип III. Во втором случае, при ориентации частиц в плоскости, перпендикулярной направлению деформации сдвига, паста перешла из структурно-механического типа V в тип IV. Сравнение величин условной мощности деформации $N_{\text{усл}}$ неориентированного и ориентированных образцов показывает, что ориентация частиц обуславливает некоторое увеличение сил молекулярного взаимодействия [37].

Существенное изменение реологических свойств наблюдается и при ультразвуковой обработке глинистых дисперсий. В случае глуховецкого каолинита в начальный период времени под действием ультразвука (0—1 мин) происходит разрыв связей между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, более равномерное распределение дисперсной фазы и образование более совершенных гидратных оболочек. Благодаря этому имеют место значительные изменения реологических параметров, и система переходит в структурно-механический тип II. При более длительном воздействии ультразвука в результате прогрессирующего диспергирования постепенно образуется новая, более компактная структура. При еще более длительном «озвучивании» разрушается и эта структура и образуется третья, наиболее упорядоченная, плотная и эластичная структура. Примерно такие же изменения претерпевают и дисперсии часов-ярского монотермита, палыгорскита и гидрослюда, различаясь только кинетикой протекающих процессов [38, 39]. Таким образом, механическое воздействие оказывает существенное влияние на реологические свойства глинистых материалов, позволяет улучшать фор-

Влияние длительности смешения на вальцах на пористую структуру бидисперсного силикагеля [33]

Количество циклов	Степень деструкции, %	Влажность формуемой пасты, %	Пористая структура				Общий объем пор, см ³ /г
			$r_1 < 1000 \text{ \AA}$		$r_2 > 1000 \text{ \AA}$		
			$r_1, \text{ \AA}$	$V_1, \text{ см}^3/\text{г}$	$r_2, \text{ \AA}$	$V_2, \text{ см}^3/\text{г}$	
1	35	62,3	50	0,7	13 000	0,55	1,35
2	70	61,3	50	0,7	4 000	0,27	1,15
3	75	60,0	50	0,7	6 000	0,2	1,1
4	89	58,5	50	0,75	2 000	0,13	1,0
5	93	58,1	50	0,7	1 500	0,1	0,95

муемость глинистых паст, переводить их из одного структурно-механического типа в другие.

В упомянутой выше работе [33] исследовано влияние интенсивности механической обработки пасты на вальцах на пористую структуру готового продукта. Изменение интенсивности механической обработки достигалось изменением числа циклов при одинаковом зазоре между валками, равном 50 мкм. После каждого цикла в специально отобранных пробах определяли дисперсность частиц «скелета» в пасте после прохождения через валки. Результаты исследования показали, что объем и радиус тонких пор не зависят от интенсивности смешения, а объем и распределение по радиусам крупных пор, напротив, зависят очень сильно. При увеличении интенсивности обработки (числа циклов) объем крупных пор уменьшается (табл. 5.8).

Исследованием влажных паст перед формовкой установлено, что в процессе механической обработки происходит более или менее сильное измельчение исходного скелета — его деструкция. Степень деструкции исходных частиц зависит от типа смесителя. Например, при смешении этой же массы в Z-образном смесителе степень деструкции составляла всего 43% вместо 70% при смешении на вальцах. В результате этого после обработки на вальцах происходит более плотная упаковка массы и снижение объема макропор от 0,25 до 0,13 см³/г для образцов, обработанных в Z-образном смесителе и на вальцах соответственно.

Таким образом, пористая структура продукта будет зависеть как от свойств формуемой массы, так и от конструкции пластификатора и формующих устройств: чем выше пластичность массы и сильнее механическое воздействие, тем более тонкопористой структурой будет обладать конечный продукт. Напротив, «жесткие» непластичные массы будут сопротивляться деструкции и на том же оборудовании будут получаться более крупнопористые структуры. К сожалению, более конкретно сформулировать требования к формуемой массе и формующему оборудованию в настоящее время, по-видимому, невозможно вследствие недостаточной изученности вопроса.

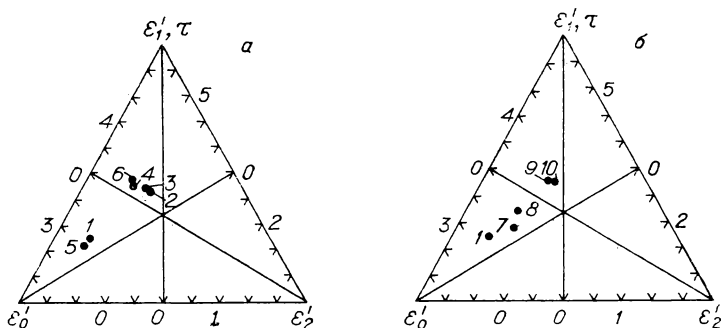


Рис. 5.18. Влияние способа диспергирования и добавок ПАВ на структурно-механические свойства системы $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ (по [35]).

а — диспергатор; б — бисерная мельница; 1 — ZnO без добавки; 2 — $\text{ZnO} + \text{KMnO}_4$; 3 — $\text{ZnO} + \text{PVC}$; 4 — $\text{ZnO} + 5\%$ каолина + KMnO_4 ; 5 — $\text{ZnO} + 5\%$ MgO ; 6 — $\text{ZnO} + 5\%$ бентонита + KMnO_4 ; 7 — $\text{ZnO} + 5\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KMnO}_4$; 8 — $\text{ZnO} + 5\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PVC}$; 9 — $\text{ZnO} + \text{KMnO}_4$; 10 — $\text{ZnO} + \text{PVC}$.

В уже упоминавшейся работе [35] исследовано совместное действие поверхностно-активных веществ и механической обработки. Массу для формования готовили диспергированием половины ZnO в диспергаторе (Д) или бисерной мешалке (БМ). К полученной массе добавляли оставшийся ZnO , перемешивали в лопастном смесителе, обрабатывали ультразвуком и формовали в гранулы. Дисперсионной средой служили растворы поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы. Для сравнения готовили гранулы из оксида цинка, обработанного только в мешалке.

Исследования показали (рис. 5.18), что паста ZnO , приготовленная в лопастном смесителе без ПАВ при небольших скоростях деформации, характеризуется преобладанием быстрых эластических деформаций и имеет плохие реологические свойства (относится к типу III). После механической обработки этой массы в БМ или Д в присутствии ПАВ величина быстрых эластических деформаций уменьшается от 60 до 33%, а медленных эластических и пластических — возрастает от 13 до 23 и от 26 до 46% соответственно, вследствие чего структурно-механические характеристики улучшаются. По мнению авторов, эти изменения обусловлены увеличением толщины гидратных оболочек вследствие улучшения смачиваемости частиц твердой фазы и адсорбции на них ПАВ.

2.4. Смешение материалов с различными структурно-механическими свойствами

Структурно-механические свойства глинистых материалов можно изменять в широких пределах смешением глин с различными свойствами. Для этого структурно-механическим анализом выясняют степень развития того или иного вида деформации. Если возникает необходимость перевести имеющийся материал в другой струк-

Влияние содержания гидрогеля SiO_2 на пористую структуру и прочность бидисперсного носителя [33]

Содержание гидрогеля SiO_2 , %	Влажность пасты, %	Пористая структура				Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
		$r_1 < 1000 \text{ \AA}$		$r_2 > 1000 \text{ \AA}$		
		$r_1, \text{ \AA}$	$V_1, \text{ см}^3/\text{г}$	$r_2, \text{ \AA}$	$V_2, \text{ см}^3/\text{г}$	
15	60,5	50	0,82	5 500	0,25	1,12
20	62,5	50	1,0	6 000	0,3	1,4
40	65,0	50	0,95	9 000	0,3	1,22
60	70,0	50	0,9	15 000	0,3	1,28
80	74,0	50	0,9	25 000	0,15	1,05
100	72,0	50	1,0	Нет	Нет	1,0

турно-механический тип, то осуществляют это добавкой к основному материалу другого, способного компенсировать недостаточное или избыточное развитие того или иного вида деформации. Овчаренко и Ничипоренко с сотр. [41] показали широкие возможности варьирования структурно-механических свойств глин. Например, введение шамота в новошвейцарскую глину обуславливает увеличение эластичности, периода истинной релаксации и снижение пластичности. В результате масса из IV перешла в I структурно-механический тип.

Таким образом, смешением материалов с плохими структурно-механическими свойствами можно получить хорошо формирующиеся пасты. Аналогичный по смыслу метод используется при формировании катализаторов.

Нами разработаны методы формирования силикагеля и гидроксида алюминия смешением гидрогелей SiO_2 и псевдобемита с высушенными и размолотыми ксерогелями (табл. 5.9, 5.10). Видно, что ксерогель SiO_2 , полученный без добавок твердой фазы, имеет однородно-тонкопористую структуру с преобладающим радиусом тонких пор 50 \AA . Введение в гидрогель 20% ксерогеля обуславливает образование $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ крупных пор с преобладающим радиусом 25000 \AA . Возникновение столь крупных пор, вероятно, обусловлено образованием при сушке трещин вследствие малой эластичности массы. Дальнейшее увеличение содержания сухого силикагеля, сопровождающееся уменьшением влажности пасты, приводит к уменьшению преобладающего радиуса крупных пор. Аналогичная зависимость наблюдается и при формировании гидроксида алюминия.

Результаты исследования показали, что гранулы, полученные формированием переосажденного гидроксида псевдобемитной структуры, обладают высокой прочностью, обусловленной малым содержанием пор радиуса больше 1000 \AA . В интервале содержания пере-

Влияние добавки псевдобемита при формировании гидраргилита на пористую структуру и прочность продукта

Количество псевдобемита, %	Влажность пасты, % Н ₂ O	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г			Прочность 10 ⁻⁵ , Н/м ²		
			общий	меньше 30 Å	больше 1000 Å	на торце Р _т	по обрабатываемой Р _{обр}	Р _т /Р _{обр}
0	21	9	0,28	0,03	0,15	10	5	2
5	25	15	0,25	0,02	0,14	15	5	3
10	26	25	0,35	0,02	0,15	15	5	3
15	30	35	0,40	0,03	0,25	20	5	4
20	30	55	0,34	0,08	0,19	25	5	5
50	44	95	0,45	0,10	0,15	25	5	5
100	58	190	0,46	0,39	0,07	75	15	5

осажденного гидроксида 15—50% объем крупных пор составляет 0,15—0,25 см³/г, а прочность около 2,0—2,5 МН/м².

Метод экструзионного гранулирования масс такого рода состоит из четырех стадий: а) синтез «скелета», в качестве которого обычно используют однороднопористый материал с заданными величинами поверхности и преобладающим радиусом пор; б) измельчение его; в) смешение измельченного материала со связующими и г) собственно формование. В качестве связующего используют гель или золь того же вещества, из которого состоит скелет, или постороннее вещество, обладающее вяжущими свойствами.

3. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАСС

Грануляция порошкообразных масс может производиться несколькими способами. К наиболее употребительным относятся окатывание и таблетирование.

3.1. Окатывание

В настоящее время метод окатывания используется для гранулирования порошкообразных материалов, главным образом руд в металлургической промышленности и сравнительно редко в производстве катализаторов. Однако мы кратко рассмотрим и этот метод, так как возможно, что со временем он получит большее распространение.

Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. Схематически тарельчатый и барабанный грануляторы изображены на рис. 5.19 и 5.20. При вращении рабочей части машины (барабана

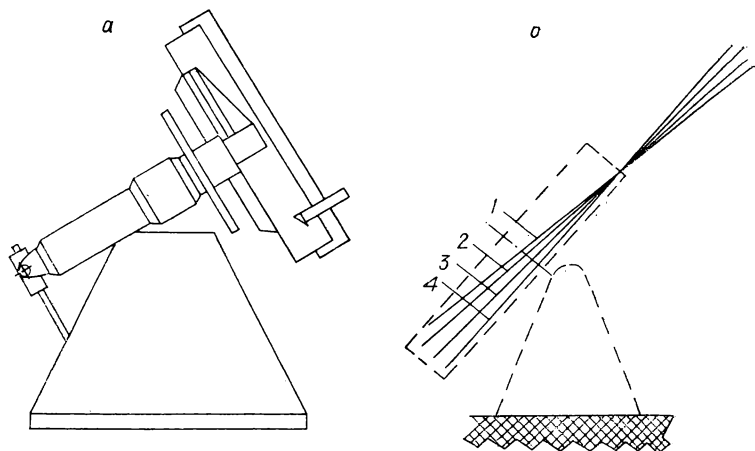


Рис. 5.19. Плоский тарельчатый гранулятор.

а — общий вид [44]; б — схема расположения материала в грануляторе [43]. Углы естественного откоса: 1 — крупных гранул; 2 — средних; 3 — мелких; 4 — неокатанной шихты.

или тарели) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Часть порошка захватывается стенкой и поднимается на некоторую высоту, а затем падает или сползает вниз. При подъеме частицы движутся совместно со стенкой, практически не перемещаясь друг относительно друга. По достижении некоторой высоты, зависящей от веса частицы, скорости вращения стенки и угла естественного откоса гранула под действием силы тяжести скатывается вниз. В процессе перемещения сверху вниз гранулы перекаатываются по поверхности более мелких частиц, при этом они увеличиваются в размере и уплотняются за счет внедрения в их объем частиц меньшего размера [42]. Наиболее полное перемешивание и уплотнение гранул достигаются при «лавинообразном» режиме скатывания, обеспечивающем возникновение значительных механических усилий при соударениях частиц и гранул. По мере увеличения размера гранулы скорость роста ее замедляется и при достижении определенного размера практически прекращается, благодаря этому из гранулятора могут выходить гранулы со сравнительно узким распределением по размерам [43]. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемых материалов, количества связующего и параметров машины.

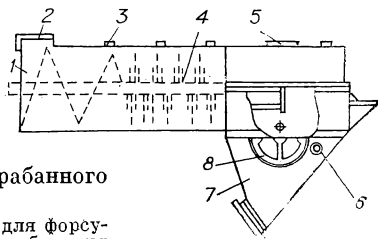


Рис. 5.20. Схема смесителя гранулятора барабанного типа [42].

1 — корпус; 2 — патрубок загрузчик; 3 — патрубок для форсунок; 4 — вал ротора; 5 — смотровой люк; 6 — патрубок для отбора проб; 7 — патрубок для выгрузки; 8 — регулятор выгрузки.

Гранулирование окатыванием можно осуществлять как сухим так и влажным методом. Сухое гранулирование используется редко, так как прочность получаемого продукта недостаточна, и, кроме того, имеет место пыление порошка. Поэтому чаще применяют гранулирование в присутствии воды и водных растворов связующего. Смачивание производится обрызгиванием массы с помощью форсунок или другим способом. Взаимодействие между частицами порошка при влажном гранулировании происходит через окружающие их гидратные оболочки, прочность сцепления между ними зависит от толщины оболочек, определяющейся содержанием воды и дисперсностью материала. Капли жидкости, смачивая частицы порошка, способствуют их соединению. Если жидкости мало, то объединение частиц обуславливается адсорбционными силами; если имеется иммобилизованная жидкость — то капиллярными силами.

Оптимальное развитие гидратных оболочек является хотя и очень важным, но не единственным фактором, определяющим образование гранул: по наблюдениям [44], железорудные материалы, даже увлажненные до оптимальной величины, практически не комкуются. Это обусловлено тем, что образование комков определяется кинетической энергией частицы, которая зависит не только от скорости, но и от массы. Чтобы могло происходить образование гранул, гранулируемая масса должна содержать частицы, большие некоторого предельного размера, являющиеся «зародышами» гранул [44].

Кроме гранулометрического состава исходного материала большое влияние на свойства гранулята оказывает пластичность формируемого материала. Формуемость материала обусловлена присутствием коллоидных и полуколлоидных частиц, образующих в водной среде коагуляционные структуры и концентрирующихся в поровом пространстве гранул. Пластичность находится в экстремальной зависимости от концентрации твердой фазы в суспензии. Положение максимума пластичности на кривой зависимости ее от концентрации твердой фазы в суспензии определяется коллоидно-химическими свойствами тонкодисперсной части гранулируемого материала и природой жидкой фазы [45]. При введении воды в формирующиеся агрегаты образуется структурированная поровая суспензия, твердая фаза которой состоит из коллоидных частиц пластифицирующих добавок и илистой фракции основного материала, размер частиц которой менее 5—20 мкм, а содержание 1—5%. Например, в качестве пластифицирующей добавки использовали бентонит, который легко образует с водой тиксотропную коагуляционную структуру. Формуемость материала зависит как от количества добавки, так и от концентрации поровой суспензии, в обоих случаях наблюдается четко выраженный оптимум. Результаты работы Витюгина и сотр. [46] представлены ниже.

Концентрация поровой суспензии, %	20	21	22,2	23	24
Пластичность, с ⁻¹	0,976	1,41	2,58	1,75	1,25

Видно, что сравнительно небольшое изменение содержания

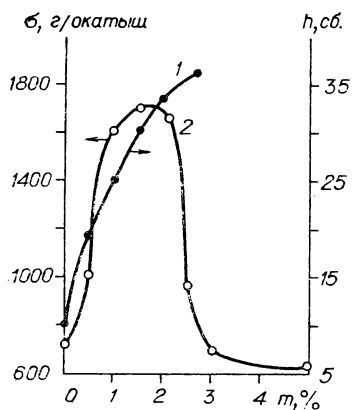


Рис. 5.21. Влияние добавок бентонита на прочностные свойства сырых окатышей [48].

1 — число сбрасываний; 2 — прочность на раздавливание.

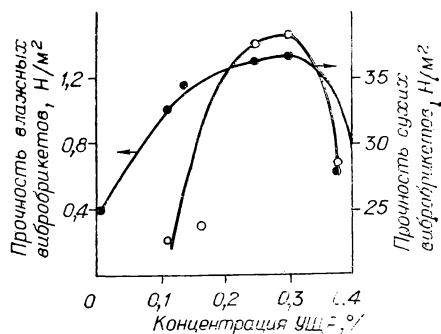


Рис. 5.22. Зависимость прочности влажных и высушенных вибробрикетов от концентрации УЩР [51].

воды в системе оказывает большое влияние на пластичность и, следовательно, формуемость массы.

Формуемость материала можно улучшить введением добавок как к твердой, так и к жидкой фазе. При исследовании влияния добавок бентонитов и глин на механическую прочность получаемых гранул Витюгин с сотр. [47, 48] нашли, что с увеличением количества махарадженского бентонита, добавляемого к железорудной шихте, прочность гранул на раздавливание вначале резко возрастает, достигая максимума при содержании бентонита 1—2%, затем резко снижается. Ударостойкость (прочность на сбрасывание), напротив, монотонно возрастает [48]. В более поздней работе авторы исследовали влияние добавок крымского кила, оглантинского бентонита, глуховской и вороновской глин на выход нужной фракции и прочность гранул оксида магния [47]. Во всех случаях при добавке бентонита и глины выход фракции нужного гранулометрического состава значительно возрастает. Влияние на прочность менее однозначно: заметное увеличение прочности гранул по сравнению с таковой для MgO без добавок наблюдается только для вороновской глины; в остальных случаях прочность снижается [47]. Наблюдавшуюся в [48] экстремальную зависимость прочности на раздавливание от количества вводимого бентонита авторы объяснили тем, что при небольших количествах (до 2%) добавка бентонита способствует повышению прочности гранул вследствие образования и развития пространственных коагуляционных структур в поровых суспензиях (рис. 5.24). При этом повышается как пластичность структуры, так и сопротивление сдвигу. Снижение прочности при дальнейшем увеличении добавки бентонита обусловлено недостатком свободной капиллярной воды в шихте и, как следствие этого,

неполнотой набухания бентонита. Поэтому количество добавляемого бентонита должно соответствовать влажности шихты.

Хотя введение добавок в твердом виде и позволяет изменять в желаемом направлении свойства шихты при окатке, однако при этом трудно достигнуть равномерного распределения добавки в объеме. Поэтому было предпринято введение добавок в растворенном состоянии. Так, в работе [49] показано, что введение в состав оксида магния растворов гидроксидов щелочных металлов повышает прочность гранул. Эффективность действия щелочи зависит от молекулярного веса, вводимого количества и концентрации раствора гидроксида. Наиболее эффективной оказалась добавка 20% КОН, LiOH и RbOH, которые повышали прочность гранул в 15—20 раз.

Ассортимент связующих был расширен в работе [50], в которой исследовали влияние добавок натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), сополимера полиакрилонитрила и кремневой кислоты (АКС), сополимера акрилонитрила и малеиновой кислоты (СМА) и поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ). Установлено, что действие испытанных добавок очень различно: добавка КМЦ увеличивает прочность, но снижает адсорбционную емкость по CO_2 ; добавка ПВАЭ повышает и прочность, и сорбционную емкость, но снижает термостойкость; только введение АКС и СМА позволяет получить достаточно прочные, активные и термостойкие сорбенты. В работе [51] для увеличения прочности гранул магнетитового концентрата использовали водорастворимый структурообразователь — углещелочной реагент (УЩР). Структурообразующее действие УЩР оценивали по прочности вибробрикетов. Результаты исследования показали, что при увеличении концентрации УЩР в шихте прочность брикетов вначале возрастает, достигает максимума, после чего довольно резко снижается. Максимуму прочности соответствует концентрация УЩР в шихте $\sim 0,3\%$. Упрочняющее действие УЩР авторы объясняют образованием прочных коагуляционных и конденсационных связей в местах контакта частиц магнетита вследствие адсорбционного модифицирования их поверхности (рис. 5.22).

Для грануляции катализаторов метод окатывания применяется редко, возможно вследствие малой изученности его. В работе [43] исследовали формование активированной халиловской руды (катализатора гидростабилизации и обессеривания каширской смолы) и цеолитов. Формование производилось на дисковом (тарельчатом) грануляторе. В первом случае в качестве связующего использовали гидроксид кальция и раствор сахаросодержащего вещества. Руду смешивали с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, увлажняли и формовали. Отформованные гранулы обрабатывали током CO_2 для превращения сахара кальция в углекислый, который является связующим. Аналогичным образом гранулировали и цеолиты. Здесь связующим служили глина и раствор алюмината натрия. По-видимому, метод окатывания может представлять интерес и для производства катализаторов, однако широкого распространения он пока не получил.

В тех случаях, когда реологические свойства масс не позволяют гранулировать их перечисленными выше методами, используют метод таблетирования, при котором под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела — таблетки.

В лабораторных условиях таблетирование осуществляется обычно на ручном прессе или лабораторной таблеточной машине. Гранулируемый материал в порошкообразном состоянии тем или иным способом засыпают в матрицу 3 и сдавливают опусканием верхнего пуансона 1 и поднятием нижнего 2 (рис. 5.23). После достижения желаемого давления пуансоны поднимаются, при этом нижний выталкивает образовавшуюся таблетку из матрицы. В заводском масштабе таблетирование осуществляется на роторных машинах непрерывного действия, у которых загрузка порошка и выгрузка таблеток производится автоматически. Слабым местом таблеточных машин является сравнительно быстрая изнашиваемость пресс-инструмента, особенно при таблетировании порошков, обладающих абразивными свойствами. Ниже мы кратко рассмотрим влияние некоторых факторов на свойства таблетированных катализаторов. Для более детального знакомства с закономерностями таблетирования отсылаем читателя к специальным монографиям [42, 52].

Влияние давления прессования на физические и каталитические свойства сернокислотного ванадиевого катализатора на основе диатомита было исследовано в работе [53]. Показано, что при таблетировании предварительно размолотого гранулированного катализатора имеет место переупаковка частиц, в результате которой проис-

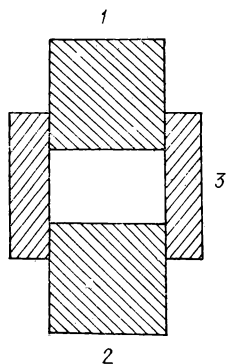


Рис. 5.23. Схематическое изображение лабораторного пресса для таблетирования порошков [42].

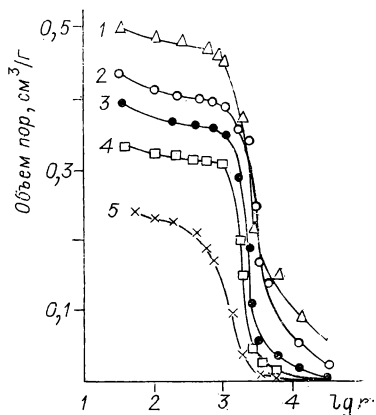


Рис. 5.24. Интегральные порограммы таблетированных катализаторов [53].

Давление прессования, МН/м²: 1 — 60; 2 — 132; 3 — 264; 4 — 396; 5 — исходный гранулированный катализатор.

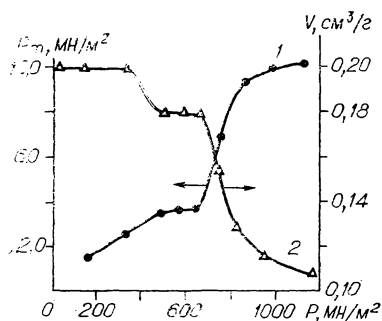


Рис. 5.25. Зависимость механической прочности (1) и общего объема пор (2) никелевого катализатора НКМ-4А от удельного давления прессования (по [54]).

В другой работе исследовано влияние давления при таблетировании на пористую структуру и прочность никель-алюмокальциевых катализаторов [54]. Катализатор готовили «мокрым» смешением компонентов; химический состав был постоянным: 35 % NiO , 25 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 40 % диалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$. Результаты исследования (рис. 5.25) показывают, что на кривой прочность — давление (кривая 1) можно выделить 4 характерные области: 165—500, 500—665, 665—830 и 830—1165 МН/м². Сходный характер имеет кривая зависимости объема пор от давления (кривая 2). В области давлений от 0 до 330 МН/м² объем пор постоянен, это обусловлено свободным перемещением агрегатов частиц без изменения их внутренней структуры. В интервале давлений 330—500 МН/м² наблюдается резкое уменьшение объема пор, обусловленное, возможно, частичным разрушением наиболее слабых контактов внутри агрегатов и некоторым упрочнением последних. В интервале давлений 500—665 МН/м² объем пор постоянный. Авторы [54] предполагают, что на этом этапе процесс уплотнения характеризуется преобладанием упругой деформации агрегатов. При дальнейшем увеличении давления (665—830 МН/м²) начинается разрушение агрегатов, сопровождающееся постепенным уменьшением объема пор вследствие переупаковки частиц. На конечной стадии, при давлении 830—1165 МН/м², достигается максимально плотная упаковка, при этом возникают деформации упругого характера. Они обеспечивают возможность последующего (после снятия давления) разрушения таблеток вследствие возникновения слишком больших внутренних напряжений. Это приводит к повышению сопротивления движению газов в реакторе и соответственно уменьшению длительности эксплуатации катализатора.

В нашей лаборатории Симоновой для никель-кисельгуровых образцов было показано, что исходный материал имеет объем пор (V_p) с радиусом $r > 25 \text{ \AA} \sim 0,65 \text{ см}^3/\text{г}$ и преобладающий радиус

ходит значительное увеличение объема пор — от 0,25 до 0,5 см³/г, преимущественно в области радиусов $\geq 1000 \text{ \AA}$. Увеличение давления прессования от 60 до 396 МН/м² снижает объем пор от $\sim 0,5$ до $\sim 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ (рис. 5.24). Прочность гранул при этом возрастает от $\sim 1,0$ до 8,0 МН/м², однако константа скорости реакции окисления сернистого газа сильно снижается. Авторы делают вывод, что оптимальным является давление прессования 80—150 МН/м², при котором таблетки обладают достаточной прочностью и удовлетворительной активностью [53].

пор ($r_{\text{ср}}$) 10^4 Å. После сжатия при 100 МН/м^2 происходит уменьшение $V_{\text{п}}$ до $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$, а $r_{\text{ср}}$ — до 10^3 Å. После прессования при 140 МН/м^2 средний радиус пор еще уменьшается, но появляется некоторое количество пор с $r > 1000$ Å, что обусловлено образованием микротрещин при снятии нагрузки. Системы NiO — бемит отличаются сравнительно легкой таблетированностью: такие же значения $V_{\text{п}}$ и прочности достигаются при меньших усилиях прессования. Система NiO—Al₂O₃, напротив, таблетировается труднее: для достижения таких же показателей требуются значительно большие усилия, разница может доходить до 100 МН/м^2 .

Существенный недостаток способа грануляции прессованием — быстрое изнашивание дорогостоящего пресс-инструмента (матриц и пуансонов). Для снижения изнашиваемости инструмента, а также снижения давления прессования, необходимого для достижения заданной прочности, полезно вводить в прессуемую шихту некоторые добавки, уменьшающие трение частиц друг о друга и о стенки пресс-формы.

В настоящее время используется ряд добавок, играющих роль смазки и поэтому облегчающих прессование. Простейшей смазкой является вода, которая может значительно изменять таблетированность: при малой влажности материал может не таблетироваться; слишком высокая влажность приводит к потере прочности. Например, авторы [30] исследовали влияние содержания воды в прессуемом материале на пористую структуру и активность катализаторов СВД. Таблетировали с помощью ручного масляного пресса. Результаты работы показали, что повышение давления прессования обуславливает уменьшение объема пор радиусом более 1000 Å. При влажности $> 30\%$ усилия прессования невелики, и активность в реакции окисления сернистого газа достаточно высока. При снижении влажности шихты ниже 30% усилия прессования резко возрастают, а каталитическая активность значительно снижается. Авторы делают вывод, что для получения активного катализатора формуемая масса должна содержать не менее 30% влаги. Оптимальное количество воды зависит от природы таблетировемого материала, и для каждого вида необходимо подбирать оптимальную влажность экспериментально.

Еще более эффективными смазками являются графит, стеариновая кислота, стеараты аммония, магния, кальция и цинка, а также олеиновая кислота и поливиниловый спирт, которые оказывают заметное влияние на таблетированность при введении их в шихту уже в количестве $0,1$ — 2 вес. %. В работе [55] исследовано влияние некоторых добавок на таблетированность никелевых катализаторов. Катализатор готовили смешением оксидов никеля, алюминия, магния и технически чистого алюмината кальция. В качестве смазок использовали графит, стеариновую и олеиновую кислоты, стеараты аммония, магния, кальция, цинка и поливиниловый спирт.

Установлено, что при увеличении давления прессования усилия, необходимое для выталкивания таблетки из матрицы, возраста-

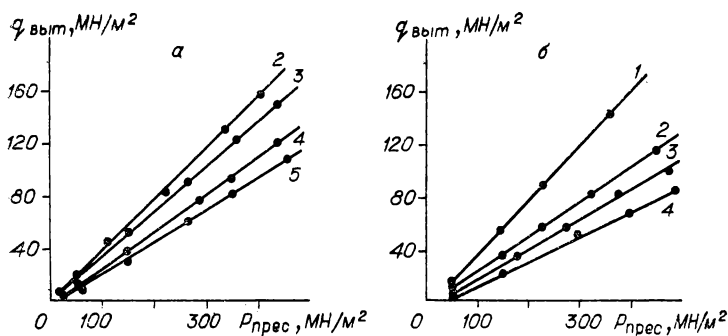


Рис. 5.26. Зависимость величины усилия выталкивания таблеток от давления прессования при использовании в качестве смазывающих добавок графита (а) и стеарата аммония (б) [55]. Содержание добавки, %: 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0; 5 — 3,0.

ет. Воздействие смазки на величину усилия выталкивания ($q_{\text{выт}}$) зависит от ее природы и введенного количества. Как видно из рис. 5.26, введение в состав шихты добавки оптимального состава позволяет существенно снизить усилие выталкивания. Авторы [55] нашли, что из всех исследованных смазок наилучшими являются графит, стеарат аммония и стеариновая кислота, вводимые в шихту в количестве 2,0; 0,5; 1,0% соответственно. Анализ экспериментальных данных показал, что введение в шихту 1% графита уменьшает трение о стенки матрицы в 1,4 раза, а 1% стеарата аммония — в 1,8 раза во всем диапазоне усилий прессования.

Кроме того, введение в шихту смазок обуславливает изменение прочности получаемых таблеток, зависящее от природы и количества добавки. Как видно из рис. 5.27, при увеличении давления прессования образцы с добавками графита, стеарата аммония и стеариновой кислоты значительно повышают прочность вплоть до давления 250 MN/m^2 , при дальнейшем повышении давления до 400 MN/m^2 — несколько снижают. Образцы с добавками стеаратов кальция, магния и цинка, а также олеиновой кислоты и поливинилового спирта максимума прочности в зависимости от давления не обнаруживают.

На прочность таблеток оказывают влияние также количество вводимой добавки. По данным [55], с уменьшением количества добавки механическая прочность таблеток возрастает, но одновременно увеличивается и усилие, необходимое для выталкивания их из матрицы. Для получения таблеток с достаточно высокой меха-

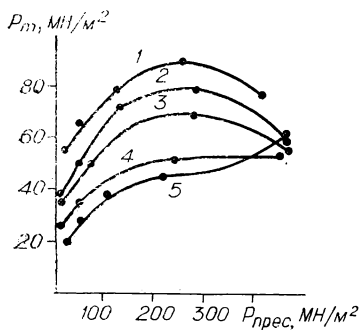


Рис. 5.27. Влияние давления прессования и природы смазки на прочность таблеток [55]. 1 — графит, 2% ; 2 — стеарат аммония, 1%; 3 — стеариновая кислота, 1%; 4 — стеарат кальция, 1%, 5 — стеарат магния, 1%.

нической прочностью при относительно небольшом усилии выталкивания рекомендуется таблетировать шихту при давлении 200—350 МН/м² с добавкой графита (2%) или стеарата аммония (0,5—1%). Авторы [55] объясняют наблюдаемые зависимости тем, что механическая прочность исследуемой системы, содержащей цемент, определяется гидратационным твердением и, следовательно, зависит от доступа воды внутрь таблеток. Повышение количества смазки в шихте затрудняет доступ воды в таблетку и, следовательно, обуславливает понижение прочности.

Для других катализаторов оптимальными могут быть другие давления и другие смазки, однако в принципе наблюдаемые зависимости должны сохраняться.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основу всех методов грануляции составляют механические или капиллярные воздействия на формуемую массу, а результат воздействий определяется ее физико-химическими свойствами. Этот раздел науки о приготовлении катализаторов принадлежит области, изучаемой физико-химической механикой. Согласно представлениям физико-химической механики, коллоидная система, будь то разбавленный золь или гель, является совокупностью твердых частиц, окруженных более или менее толстыми гидратными оболочками. Кроме «воды» гидратных оболочек в системе может находиться и «свободная» вода, не входящая в гидратные оболочки. Доля коллоидной фракции, концентрация воды в системе, толщина гидратных оболочек и соотношение между количеством связанной и иммобилизованной воды в значительной мере определяют свойства системы, в частности ее формуемость. Рядом авторов показано, что оптимальная формуемость достигается, когда вся вода, содержащаяся в системе, включена в гидратные оболочки коллоидных частиц, достигающие своих максимальных размеров. Избыток воды ухудшает условия формовки, так как под влиянием механических воздействий при гомогенизации и формовке первичная структура разрушается, иммобилизованная вода выделяется в свободном виде, и масса разжижается настолько, что формовка ее, например экструзией, становится невозможной. В противоположном случае, когда содержание воды для образования развитых оболочек недостаточно, формуемость также ухудшается.

В зависимости от свойств формуемого материала и способа использования катализатора при его эксплуатации необходимо применять различные методы грануляции. Все методы грануляции базируются на структурно-механических свойствах формуемых масс, в соответствии с которыми целесообразно разделить методы грануляции на три группы: а) формование разбавленных масс — золь и суспензий твердых компонентов в золях; б) формование концентрированных масс, паст и в) порошков.

Грануляцию разбавленных масс можно производить «газофазным» или «жидкофазным» способами. Первый метод используют для получения микросферических частиц, второй — сферических гранул размером 2—4 мм. На качество гранул катализатора, их прочность и пористую структуру кроме конструкции гранулятора большое влияние оказывают свойства формируемой массы и условия формирования, прежде всего скорость ее застудневания и нейтрализации, температура, концентрация твердой фазы в суспензии и др.

Формуемость пастообразных материалов основана на способности материалов под влиянием механических воздействий изменять свои физико-химические свойства, в результате чего масса может приобретать и сохранять придаваемую ей форму. Это свойство обусловлено содержанием в массе тиксотропной коллоидной фракции, которая под влиянием механического воздействия снижает свою пластическую прочность и восстанавливает ее после снятия этого воздействия. Можно думать, что в процессе дальнейшей обработки сформованных гранул, после удаления дисперсионной среды, твердые частицы образуют жесткий каркас, а частицы коллоидной фракции — коагуляционные или кристаллизационные связи между собой и с поверхностью частиц твердой фазы основного компонента формируемой массы, объединяя всю массу в единую систему и являясь благодаря этому «связующим».

Формуемость пастообразных материалов не может быть охарактеризована каким-нибудь одним свойством. Работами в области формирования керамических масс показано, что для этого необходимо знание по крайней мере трех характеристик: быстрой и медленной эластических деформаций, пластической деформации. Структурно-механические свойства паст определяются соотношением этих характеристик. Оказалось возможным выделить шесть структурно-механических типов формируемых материалов и установить связь между принадлежностью материала к тому или иному типу и его формуемостью. Реологические свойства формируемых масс и соответственно их формуемость можно регулировать: а) изменением влажности; б) введением малых добавок электролитов и ПАВ; в) смешением материалов различных структурно-механических типов; г) механической обработкой. Варьируя эти параметры, можно переводить материал из одной группы в другую и придавать неформующимся массам свойства, необходимые для успешного формирования.

Гранулирование «сухих» материалов, т. е. содержащих воду в количестве, не достаточном для образования развитых гидратных оболочек, производится окатыванием или таблетированием. Однако сухое гранулирование используется редко, так как прочность гранулята недостаточна. Чаще всего при гранулировании вводят «связующее», в качестве которого применяют воду или специально приготовленный материал.

Формуемость порошкообразных материалов зависит от их пластичности и гранулометрического состава и обусловлена присутствием коллоидной фракции, образующей в водной среде коагуляционные структуры. Если в самом формируемом материале коллоид-

ные частицы отсутствуют, то их необходимо вводить специально. Свойства связующего играют очень важную роль в приготовлении катализаторов, поэтому к веществу, используемому в качестве связующего, предъявляют ряд требований, из которых главным являются следующие: 1) химический состав связующего должен не ухудшать каталитических свойств образца; в этом отношении, по-видимому, наилучшим связующим служит коллоидная фракция того же самого вещества, например, гидроксида и оксида алюминия, однако, к сожалению, это сравнительно редкий случай; 2) связующее в значительной мере определяет прочность получаемых гранул катализатора, поэтому оно должно иметь достаточно высокую прочность связи частиц между собой и с поверхностью частиц основного компонента; 3) связующее должно обладать достаточной «клеющей» способностью для того, чтобы прочные гранулы можно было получать с использованием небольшого количества его, избегая этим образования новой пористой структуры, характерной для связующего.

Процесс таблетирования состоит из двух основных стадий: сжатия прессуемого порошка и выталкивания таблеток. Процесс сжатия исходного материала можно разделить на три стадии. На первой стадии происходит уплотнение первоначально рыхлой массы (пресс-порошка). При этом частицы смещаются друг относительно друга, заполняя большие промежутки. Существенной деформации частиц порошка здесь не происходит, площадь контактов между ними и прочность их невелики. Поэтому прочность таблеток на первой стадии мала. По мере увеличения давления происходит деформация частиц материала, имеющая вначале пластический характер (вторая стадия) и заканчивающаяся хрупким разрушением. На этой стадии частицы скользят друг по другу и по стенке матрицы, формируются пористая структура и прочность, обусловленная механическим сцеплением частиц, межмолекулярным взаимодействием поверхностей частиц и т. п. При дальнейшем увеличении давления процесс переходит в третью стадию — объемное сжатие, предельным случаем которой является образование непористого тела. При производстве катализаторов и носителей осуществляется только вторая стадия [42].

Качество таблеток, их пористая структура и прочность зависят от давления прессования, свойств материала и наличия примесей. При повышении давления до известного предела во всех случаях происходит уменьшение пористости и увеличение прочности таблеток, одновременно увеличиваются внутренние напряжения, действующие в обратном направлении. Поэтому существует некоторое оптимальное давление прессования, обеспечивающее достаточную прочность, долговечность, а также хороший товарный вид таблеток. При давлении ниже оптимального формируются слишком рыхлые, а поэтому непрочные таблетки; при более высоком давлении (перепрессовка), благодаря возникновению внутренних напряжений, также происходит снижение прочности таблетки, а зачастую полное ее разрушение.

Классификационная схема комкуемости материалов [56]

К, отн. ед.	Характеристика	Рекомендуемый способ формования
Менее 0,4	Не комкуется без добавки связующих веществ	Прессование со связующим
0,4—0,6	Слабо комкуется без добавки связующих веществ	Окатывание с добавкой связующего в барабанных грануляторах
0,6—0,8	Хорошо комкуется без добавки связующих веществ	Окатывание в тарельчатом грануляторе
Более 0,8	Склонен к самопроизвольной агрегации при увлажнении	Экструзия без добавки связующих, виброгранулирование

В настоящее время не существует общепринятых способов определения оптимального метода формования дисперсных масс, в том числе и катализаторных. Одним из возможных вариантов может быть способ, базирующийся на определении «комкуемости» массы, характеризующей «показателем агрегации» (комкуемостью). Согласно Витюгину и сотр. [56], последний является объективным критерием склонности сырьевых масс к мокрой агрегации. Количественно показатель комкуемости (К) можно оценить из следующего соотношения:

$$K = \frac{НКВ - МГ}{МКВ - НКВ},$$

где НКВ и МКВ — наименьшая и максимальная капиллярные влагоемкости; МГ — максимальная гигроскопичность. Численные значения показателя комкуемости могут изменяться от 0 до 1.

В табл. 5.11 приводятся рекомендуемые способы формования для масс с различной комкуемостью. Видно, что массы с $K < 0,6$ без добавки связующего не комкуются и их целесообразно прессовать со связующим. Массы, характеризующиеся величиной К в интервале 0,6—0,8 можно гранулировать окатыванием, а при более высоких значениях К возможна экструзия или виброгранулирование без добавки связующих. К сожалению, результатов экспериментальной проверки этих зависимостей опубликовано очень мало, и поэтому определить применимость этих оценок трудно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Чесалова В. С. Производство промышленных катализаторов. — Хим. пром-сть, 1960, № 6, с. 476—482.
2. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958. 64 с.
3. Лыков М. В., Леончик Б. И. Распылительные сушилки. Основы теории и расчета. М.: Машиностроение, 1966, с. 203—208.
4. Котельников Г. Р. Методы физико-химической механики в приготовлении мелкосферических катализаторов. — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 1, с. 147—150.

5. Котельников Г. Р., Патанов В. А., Бушин А. П. Регулирование структурно-механических свойств катализаторных суспензий.— Коллоидный журнал, 1975, т. 37, № 4, с. 788—789.
6. Котельников Г. Р., Патанов В. А. Формование катализаторов.— В кн.: Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука, 1982, с. 37—61.
7. Мирослав Томан. Об образовании и значении горшковидных частиц, получаемых при сушке распылением.— Коллоидный журнал, 1963, т. 25, с. 710—715.
8. Бильдюкевич В. А., Мелешко В. Ю., Плавник Г. З., Туровский Л. Н. Формирование частиц при распылительной сушке керамических материалов.— Стекло и керамика, 1977, № 11, с. 30—31.
9. Балыкина М. В., Чирикова Ю. В., Буганова Л. Ф. Исследование распылительной сушки катализатора синтеза акрилонитрила.— Хим. пром-сть, 1978, № 9, т. 672—674.
10. Кацобашвили Я. Р., Куркова Ю. С., Левицкий Э. А., Романовский Б. В. Получение шариковой активной окиси алюминия.— Хим. пром-сть, 1962, № 1, с. 26—30.
11. Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. М. и др. Влияние условий приготовления на структуру силикагеля.— ЖФХ, 1948, т. 22, № 5, с. 603—616.
12. Давидянц А. А., Первушкин Н. И. Производство катализаторов крекинга высокоактивных силикагелей. М.: Химия, 1972, с. 47—56.
13. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
14. Липкинд Б. А., Капцеский С. В., Кустова Г. Л., Маслова А. А. Получение и свойства гранулированных синтетических адсорбентов для процессов нефтепереработки.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. М.: Госхимиздат, 1959, с. 156—165.
15. Калико М. А., Федотова Т. В. Получение стекловидной окиси алюминия и алюмохромогеля в форме шариков и их свойства.— Там же, с. 290—300.
16. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С. Получение механически прочной окиси алюминия и алюмоокисных катализаторов в виде сферических методом углеводородно-аммиачной формовки.— ЖПХ, 1966, т. 39, № 11, с. 2424—2429.
17. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С., Сидорова Н. В. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокисных катализаторов углеводородно-аммиачным способом. I. Роль электролитов в процессе формовки.— Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 1, с. 46—50.
18. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С., Акчурина Н. А. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокисных катализаторов углеводородно-аммиачным методом. Коагуляционное структурообразование в процессе формовки.— Коллоидный журнал, 1967, т. 29, № 4, с. 503—507.
19. Власов Е. А., Кручинина Н. С., Башмакова О. А. и др. О жидкостном формовании гранул окиси алюминия.— ЖПХ, 1977, т. 50, № 1, с. 5—8.
20. Власов Е. А., Кручинина Н. С., Фенелонов В. Б. и др. Влияние условий жидкостного формирования на пористую структуру и прочность гранул окиси алюминия.— ЖПХ, 1977, т. 50, № 2, с. 252—255.
21. Кацобашвили Я. Р., Куркова Н. С., Акчурина Н. А. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокисных катализаторов углеводородно-аммиачным методом. Изменение структурно-механических свойств окиси алюминия в результате формовки.— Коллоидный журнал, 1972, т. 34, № 3, с. 346—351.
22. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия.— Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
23. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем.— Коллоидный журнал, 1955, т. 17, № 2, с. 107—119.
24. Ничипоренко С. П. Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 112 с.
25. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных систем в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, 1968. 75 с.

26. Ничипоренко С. П., Круглицкий Н. Н., Панасевич А. А., Хилько В. В. Физико-химическая механика дисперсных материалов. Киев: Наукова думка, 1974, с. 29—35.
27. Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев: Наукова думка; 1968, с. 33—47.
28. Самахов А. А., Щербань В. П., Гриднев Ю. М. Моделирование процесса экстракции катализаторных масс на однофазном носеле. — В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Вып. 6. Новосибирск, 1976 с. 108—116.
29. Липочкин С. В., Иваненко С. В., Торочешников Н. С. и др. Некоторые реологические исследования катализаторных масс. — В кн.: Проблемы катализа. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 99. М., 1978, с. 77—80.
30. Суриков В. А., Илларионов В. В., Масленников Б. М., Чудова Л. А. Зависимость активности катализатора СВД от влажности формуемой массы при гранулировании. — В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота. Труды НИИУФ, 1977, вып. 230, с. 49—51.
31. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Вишнякова Г. П. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов и носителей. I. Однороднопористые силикагели. — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 193—197.
32. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. Формирование структуры силикагеля при сушке. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 2, с. 480—487.
33. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Тихова А. С. и др. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов. II. Бидисперсные силикагели. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 668—675.
34. Фурен Э. Л., Гернет Д. В., Горошко О. Н., Гернет О. Д. Влияние условий приготовления железохромового катализатора конверсии окиси углерода на его активность, прочность и пористую структуру. I. Генезис пористой структуры. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 452—456.
35. Широков Ю. Г., Ильин А. П., Кириллов И. П. и др. Влияние механохимической обработки высококонцентрированной суспензии окиси цинка на качество формованного серопоглотителя. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 6, с. 1228—1233.
36. Янковская А. К., Прокопенко В. А., Симуров В. В., Круглицкий Н. Н. Реологические свойства водных дисперсий окислов металлов в присутствии предельных кислот. — Укр. хим. журн., 1979, т. 45, № 4, с. 332—334.
37. Ничипоренко С. П., Хилько В. В. Влияние ориентаций частиц на структурно-механические свойства паст палыгорскита. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 6, с. 1377—1379.
38. Круглицкий Н. Н., Симуров В. В., Минченко В. В. и др. Действие ультразвука на коагуляционные структуры водных дисперсий каолинита и монтмориллонита. — Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 4, с. 864—864.
39. Круглицкий Н. Н., Овчаренко Ф. Д., Симуров В. В. и др. Механизм образования коагуляционных структур в водных дисперсиях палыгорскита и гидрослюда при действии ультразвука. — Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 1, с. 150—153.
40. Дзисько В. А. Влияние способа приготовления на пористую структуру активной окиси алюминия. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. М.: Госхимиздат, 1959, с. 311—317.
41. Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П. Пути регулирования технологических свойств глинистого сырья. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 171—175.
42. Вилесов Н. Г., Скрипко В. Я., Ломазов В. Л., Танченко И. М. Процессы гранулирования в промышленности. Киев: Техника, 1976. 191 с.
43. Канавец П. И., Казаков Е. И., Мелентьев П. Н., Черных В. И. Формование катализаторов в виде зерен сферической формы. — В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 480—485.
44. Коротич В. И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. М.: Металлургия, 1966. 151 с.
45. Витюгин В. М. К теории окомкования влажных дисперсных материалов. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 272, с. 127—130.

46. Витюгин В. М., Чулкова Э. Н. Определение оптимальной влажности шихты перед окомкованием.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, т. 258, с. 33—34.
47. Ланцман И. Н., Халфина П. Д., Витюгин В. М. и др. Исследования по грануляции адсорбентов на основе окиси магния с глинистыми связующими.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, с. 259, с. 78—79.
48. Витюгин В. М., Леонтьева Т. Г., Трофимов В. А. Влияние бентонита на свойства железорудных окатышей.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 254, с. 100—103.
49. Ланцман И. Н., Халфина П. Д., Витюгин В. М. и др. Влияние гидроокисей щелочных металлов на грануляцию активной окиси магния.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 259, с. 80—81.
50. Ланцман И. Н., Стась Н. Ф., Фролова Г. С., Балацкая З. А. Гранулирование активной окиси магния со связующими добавками.— В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов. (Межвузовский сборник научных трудов.) Пермь, 1979, с. 107—110.
51. Витюгин В. М., Ланцман И. Н., Мискарян А. К. Исследование влияния добавок УЩР на процесс окомкования магнетитового концентрата.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 272, с. 207—211.
52. Бальшин М. Ю. Порошковое металловедение. М.: Metallurgizdat, 1948.
53. Суриков В. А., Масленников Б. М., Илларионов В. В., Меликянц Л. М. Влияние давления прессования на активность таблеток катализатора СВД.— В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота. Труды НИУИФ, 1977, вып. 230, с. 52—55.
54. Ефремов В. Н., Артамонов В. И., Греченко А. Н. и др. Изучение влияния давления прессования на текстурные и механические характеристики никельальюмокальциевой системы.— Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 1, с. 143—145.
55. Казаков Е. В., Шполянский М. А., Кольман-Иванов Э. Э. Влияние смазывающих добавок на таблетруемость и механическую прочность никелевых катализаторов и носителей.— В кн.: Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП, 1973, вып. 19, с. 70—76.
56. Витюгин В. М. К теории комкуемости катализаторных масс.— В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Вып. 6. Новосибирск, 1976, с. 74—92.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал показывает, что существует много способов приготовления катализаторов, причем даже одно и то же вещество, например оксид алюминия, можно готовить разными методами. Поэтому представлялось необходимым оценить целесообразность использования их для того или иного конкретного случая.

Известно, что каталитические свойства твердого тела определяются активностью единицы поверхности активного компонента (удельной активностью $K_{ак}$), величиной поверхности активного компонента ($S_{ак}$) и степенью ее доступности (η), зависящей от пористой структуры катализатора и кинетических параметров реакции: $A = K_{ак} S_{ак} \eta$ [1]. Удельная активность катализаторов определяется их химической природой. В случае однокомпонентных катализаторов удельная активность не зависит от способа приготовления; для веществ сложного состава, напротив, способ приготовления может сильно влиять на удельную активность.

Наличия необходимых компонентов в смеси исходных веществ для получения активного катализатора еще недостаточно. Для этого нужно, чтобы: 1) в процессе приготовления из исходных веществ образовался активный компонент, 2) образовалась оптимальная пористая структура с заданной величиной поверхности, прочностью и 3) катализатор обладал оптимальной геометрической формой и имел товарный вид.

Процесс синтеза всех катализаторов в принципе состоит из следующих этапов: 1) приготовление исходных веществ; 2) получение активного компонента («вещества»); 3) переработка вещества в товарный катализатор («продукт», «изделие»). Поскольку активность и селективность катализатора в основном определяются его химическим и фазовым составом, то главной задачей при синтезе катализаторов является создание активного компонента — собственно «вещества» — заданного состава и оптимальной пористой структуры.

Вторая задача состоит в получении из «вещества» «изделия», т. е. придании материалу определенных геометрических и проч-

ностных свойств, не связанных непосредственно с его составом.

Влияние метода приготовления на формирование химического и фазового состава. В зависимости от природы каталитического процесса активными компонентами могут быть как простые соединения — оксиды, металлы на носителе и без него, так и сложные продукты химического взаимодействия между исходными веществами — объемные или поверхностные соединения постоянного или переменного состава. В первом случае взаимодействие между компонентами системы, активного оксида с неактивным (носителем), приводит к уменьшению содержания активного компонента и, следовательно, нежелательно; во втором, напротив, увеличение степени взаимодействия между компонентами обуславливает повышение активности.

В многочисленных работах различных авторов показано, что при получении катализаторов совместным осаждением взаимодействия между компонентами происходит часто уже на стадии образования осадка. В тех случаях, когда взаимодействие при осаждении не происходит, оно осуществляется при прокаливании. Температуры, при которых оно протекает, значительно ниже, чем для катализаторов, полученных другими методами.

Формирование химического и фазового состава катализаторов, получаемых методом смешения, кроме химической природы компонентов системы зависит от многих факторов: а) состояния исходных веществ (например, гелеобразные и сухие гидроксиды, прокаленные оксиды и т. п.); б) наличия жидкости, взаимодействующей или не взаимодействующей с компонентами системы; в) дисперсности компонентов смеси и др.

Взаимодействие между компонентами в смеси сухих оксидов сильно зависит от их дисперсности и при прочих равных условиях с заметной скоростью протекает при сравнительно высоких температурах, при которых уже заметен процесс спекания. Значительное облегчение взаимодействия достигается при получении катализаторов смешением компонентов в условиях механохимической обработки, т. е. при весьма интенсивном измельчении в присутствии жидкости, реагирующей с исходными веществами, и поверхностно-активных веществ. В этом случае удается достигнуть глубины взаимодействия между компонентами, близкой к той, которая получается методом осаждения. Этот метод изучен сравнительно мало и для небольшого числа систем; развитие его представляет большой интерес.

Химический и фазовый состав катализаторов, получаемых нанесением исходных веществ на носитель, определяется химическими свойствами системы. Рассмотрение экспериментального материала показало, что целесообразно различать два класса катализаторов этого вида: «сорбционные» катализаторы, при получении которых происходит сорбция исходного вещества поверхностью носителя, и катализаторы, при получении которых сорбция не имеет места («пропиточные»). Если носитель способен сорбировать исходное вещество из раствора и между ними возможно взаимодействие, то

на поверхности носителя возникают продукты этого взаимодействия (соединения, твердые растворы и др.), из которых в процессе сушки, прокаливания, а если нужно, то и восстановления, образуется активный компонент.

Если сорбция не происходит, то растворенное исходное вещество находится в порах носителя и при сушке кристаллизуется в виде сравнительно крупных кристалликов. Активный компонент образуется в результате разложения или восстановления солей, находящихся в поровом объеме носителя.

По интенсивности взаимодействия между компонентами методы приготовления можно расположить в следующий ряд: совместное осаждение \geq осаждение на гель \geq адсорбционное нанесение $>$ пропитка без адсорбции $>$ «мокрое» смешение $>$ осаждение на инертный носитель $>$ смешение сухих компонентов. Следовательно, если активным компонентом является продукт взаимодействия между исходными веществами, то целесообразно использовать методы, приводящие к наиболее полному взаимодействию, например, совместное осаждение из растворов. Напротив, если продукт взаимодействия обладает меньшей активностью или избирательностью, нежели исходные соединения, то целесообразно использовать методы, при которых взаимодействие между компонентами минимально, например смешение сухих оксидов или нанесение на инертный носитель.

Влияние метода приготовления на формирование поверхности и пористой структуры. Для многих труднорастворимых соединений, получаемых осаждением, было найдено приблизительное постоянство размера первичных частиц и, следовательно, независимость величины поверхности от химической природы осадка, а только от его плотности. Однако это справедливо лишь для систем, содержащих небольшое количество солей — побочных продуктов осаждения. Системы, полученные совместным осаждением и недостаточно промытые или содержащие существенные количества продуктов неполного гидролиза, обладают пониженными величиной поверхности и объемом пор. Поэтому надо стремиться к получению систем с достаточно высокой степенью гидролиза, обеспечивающей достижение высокоразвитой поверхности и пористой структуры. Это достигается осаждением в непрерывном режиме при постоянных pH и температуре в безградиентных условиях и достаточной продолжительности старения. Особенно эффективным способом является гидротермальная обработка, однако в этом случае надо соблюдать осторожность, так как при слишком длительной обработке и высокой температуре величина поверхности может снижаться. Уменьшение величины поверхности обусловлено увеличением скорости зарастания контактов между частицами геля вследствие роста растворимости веществ. Найденные некоторыми исследователями экстремальные значения величины поверхности сложных систем при изменении соотношения между компонентами также обусловлены изменением содержания продуктов неполного гидролиза [2].

Пористая структура материалов, получаемых осаждением, формируется в процессе сушки и прокаливании. Объем пор и распределение их по размерам определяются соотношением сил сжатия и сопротивления скелета геля этому сжатию. Поэтому все факторы, понижающие силы сжатия (введение поверхностно-активных веществ, повышение температуры сушки и т. п.) и повышающие прочность связи между частицами геля (старение), благоприятствуют увеличению объема и преобладающего размера пор.

Можно сделать вывод, что для получения ксерогелей с наиболее развитой поверхностью, близкой к максимально возможной, осаждение и старение необходимо проводить в условиях, при которых достигается достаточно высокая степень гидролиза, т. е. при постоянном pH и лучше в непрерывном режиме. Отмывка от растворимых солей должна быть тщательной. Во избежание существенного снижения величины поверхности при сушке необходимо соблюдать следующие правила: а) гидрогели, поступающие на сушку, должны быть в максимальной степени свободны от растворимых соединений; б) сушка должна производиться быстро, чтобы продолжительность контакта скелета с жидкостью была минимальной.

Величина поверхности и пористая структура катализаторов, получаемых смешением оксидов или гидроксидов, зависят от двух факторов: свойств исходных веществ и способа их смешения. Известно, что тонкопористая структура гранул образована первичными частицами или их прочными мелкими агрегатами, крупнопористая — крупными сростками мелких агрегатов. В процессе смешения компонентов прочные частицы не разрушаются, и тонкопористая структура их сохраняется. Крупные агрегаты, напротив, непрочны и в процессе смешения могут разрушаться и переупаковываться, обуславливая существенные изменения макропористой структуры. Большие изменения пористой структуры происходят при смешении исходных веществ в присутствии жидкости, способной реагировать с каким-либо из компонентов (например, на стадии формовки). В этом случае возможна коренная реконструкция первоначальной структуры.

В случае катализаторов, получаемых методом нанесения, основным фактором, определяющим структуру катализаторов, также является химическая природа реагентов, возможность химического взаимодействия между компонентами реакционной смеси. Если между наносимым веществом и носителем имеет место взаимодействие («сорбционный» тип), то на поверхности возникает слой продуктов этого взаимодействия, из которых при дальнейшей обработке образуется активный компонент, обладающий высокой активностью. Частицы металла, образующиеся после восстановления, характеризуются высокой дисперсностью, размер их может составлять 5—10 Å. В принципе как пропиточным, так и сорбционным методом можно получать катализаторы, содержащие активный компонент в высокодисперсном состоянии. Однако концентрационные границы образования высокодисперсных катализаторов резко раз-

личаются: предельные концентрации активного компонента в сорбционных катализаторах значительно больше, чем в пропиточных. Прокаливание и восстановление при высоких температурах обуславливают увеличение размера частиц активного компонента в результате увеличения скорости миграции их по поверхности носителя. Интенсивность спекания и, следовательно, роста первичных частиц зависит от температуры, характера связи частиц с носителем и концентрации их на поверхности носителя. Сорбционные методы нанесения позволяют получать более термостойкие катализаторы, чем пропиточные, ввиду образования химической связи между носителем и сорбируемым соединением активного компонента. Особенно эффективным оказалось введение второго компонента, который сам по себе может и не обладать каталитической активностью, но делает возможным образование связанного с ним кластера металла, закрепленного на поверхности носителя. Катализаторы пропиточного типа характеризуются более низкой дисперсностью и термостабильностью, чем предыдущие.

Пористая структура нанесенных катализаторов, содержащих немного нанесенного вещества, обычно определяется структурой носителя и поэтому зависит от метода получения последнего.

Большое влияние на дисперсность и устойчивость активного компонента при повышенных температурах оказывает характер распределения его в объеме гранулы. Увеличение неравномерности распределения активного компонента и, следовательно, количества локальных участков повышенных концентраций приводит к повышению скорости его спекания. При получении катализаторов сорбционного типа выравнивания концентрации активного компонента по грануле можно достичь несколькими способами. Наиболее интересным представляется метод, основанный на введении в пропиточный раствор вещества-конкурента, способного вытеснять исходное соединение с адсорбционных мест.

Необходимой стадией превращения «вещества» в «изделие» является грануляция катализаторных масс, которая может оказывать большое влияние на пористую структуру и прочностные свойства катализаторов. Установлено, что при формовке тонкопористая часть структуры остается без изменения, а объем и преобладающий радиус крупных пор уменьшаются. Степень уменьшения зависит от прочности связи между частицами гидро- или ксерогеля, влажности массы и прилагаемых при формовке механических усилий. Чем выше влажность массы и прочность связи между частицами и менее интенсивны механические усилия при формовке, тем меньше при прочих равных условиях изменяется структура исходного материала и более крупнопористой структурой обладает продукт грануляции.

Сравнительная оценка методов приготовления катализаторов. На основании изложенного материала можно сделать выводы. Если активным в данном процессе является продукт взаимодействия между исходными веществами, то наиболее эффективен метод получения

осаждением. Многими работами показано, что в большинстве случаев при получении многокомпонентных катализаторов этим методом образование активного компонента (или его предшественника) происходит уже на стадии осаждения или в процессе прокаливания при сравнительно невысоких температурах. Кроме того, условия получения осадков с заданными свойствами, их промывка, грануляция и методы регулирования величины поверхности и пористой структуры хорошо изучены. Однако идеальным считать этот метод нельзя, так как наряду с достоинствами он обладает и рядом недостатков: а) метод сложен, включает много стадий; б) при осаждении в состав катализатора могут включаться примеси продуктов неполного гидролиза (основных или кислых солей), обуславливающие уменьшение поверхности и удельной активности. Кроме того, и это очень важно, получение катализаторов осаждением связано с образованием побочных продуктов — солей соответствующих анионов и катионов. Количество этих продуктов в зависимости от природы катализаторов и состава исходных веществ может колебаться в широких пределах, однако в большинстве случаев оно довольно значительно и составляет от 1 до 5 т на 1 т продукта [2]. Только изредка использование метода осаждения не сопровождается образованием побочных продуктов. Например, при получении кальцийфосфатного катализатора нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом кальция продуктами реакции являются только фосфат кальция и вода, вследствие чего не образуется стоков и нет необходимости в промывке осадка [3].

Адсорбционное нанесение позволяет получать активный компонент в высокодисперсном состоянии, благодаря чему возможно приготовление весьма разбавленных катализаторов, что очень важно при использовании в качестве активного компонента дорогостоящих или дефицитных веществ. Исходными веществами могут быть аммиакаты, металлоорганические соединения и др. Недостатки метода: 1) сравнительно низкая растворимость исходных соединений, например аммиакатов, в результате чего нанесение достаточных количеств активного компонента представляет известные трудности; 2) малая доступность металлоорганических соединений и сложность работы с ними; 3) выделение при прокаливании в атмосферу газообразных углеводородов и оксидов углерода и азота, вследствие чего должна быть предусмотрена очистка газовых выбросов.

Технологически проще неадсорбционное нанесение: можно использовать пропитку водными растворами нитратов. Однако дисперсность активного компонента в этом случае существенно ниже. Поэтому для достижения достаточной каталитической активности необходимо наносить большие количества исходных веществ. В результате увеличивается количество выбросов. Особенностью способа нанесения является возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранул катализатора, что приводит к снижению дисперсности и термостойкости образующегося катализатора.

Дисперсность активного компонента в нанесенных катализаторах зависит от: 1) термической устойчивости наносимого соединения активного компонента; 2) прочности связи его с носителем; 3) поверхностной концентрации и равномерности распределения активного компонента на носителе; 4) стабильности структуры и химического состава носителя; 5) температуры разложения и восстановления наносимого соединения. Все эти факторы определяются свойствами системы исходное соединение — носитель, поэтому для получения активных катализаторов к обоим компонентам системы следует предъявлять ряд требований.

Основные требования, которым должно отвечать исходное соединение активного компонента: 1) оно должно разлагаться при температурах, возможно более далеких от температуры спекания носителя и частиц активного компонента; 2) для получения достаточно концентрированных катализаторов желательно, чтобы наносимое вещество было хорошо растворимо; 3) в тех случаях, когда необходимо получение высокодисперсных катализаторов сорбционного типа, исходное вещество должно обладать способностью сорбироваться на поверхности носителя.

Носитель должен обладать следующими свойствами: 1) в зависимости от природы катализатора и процесса химический состав носителя должен обеспечивать отсутствие или, наоборот, возможно более полное взаимодействие с активным компонентом, а также не катализировать вредных побочных реакций, снижающих выходы целевых продуктов; 2) заданной величиной поверхности; 3) оптимальной пористой структурой; 4) высокой механической прочностью и термостабильностью в условиях эксплуатации; 5) оптимальным размером и формой гранул, обеспечивающими наилучшие эксплуатационные свойства.

Наиболее перспективным с точки зрения отсутствия отходов представляется метод смешения исходных компонентов — гидроксидов или карбонатов. Несмотря на значительные достоинства (простоту и отсутствие вредных побочных продуктов, образующихся в процессе приготовления катализаторов), метод смешения обладает и существенными недостатками: 1) взаимодействие между компонентами, находящимися в твердой фазе, происходит значительно труднее, чем при осаждении из растворов; 2) трудно добиться идеально равномерного смешения компонентов, что может вызвать невоспроизводимость химического состава продукта и, следовательно, физических и каталитических свойств; для достижения достаточно полного взаимодействия между компонентами нужно применять механическую обработку, что связано с использованием сложного и дорогостоящего оборудования для тонкого измельчения и больших энергетических затрат; 3) смешиваемые вещества также необходимо каким-то образом получать. Если в основу получения исходных веществ будет положен способ, включающий образование не утилизируемых стоков, то основное преимущество метода смешения отпадает. Метод смешения приобретает существенные преимущества,

если в качестве исходных веществ использовать материалы, получаемые безотходными способами, например термической возгонкой из руд, как в случае ZnO .

Таким образом, все используемые в практике методы имеют как достоинства, так и недостатки. С точки зрения формирования химического и фазового состава, создания заданных пористой структуры и прочностных свойств наиболее близок к оптимальному метод осаждения, но недостатком этого метода является образование большого количества стоков, содержащих побочные продукты осаждения. Поэтому целесообразно использовать метод осаждения для получения многотоннажных продуктов, когда рентабельна утилизация стоков и выбросов с выпуском дополнительных продуктов, имеющих народнохозяйственное значение. Хотя это несколько осложняет технологическую схему производства, однако благодаря такой организации становится возможным выпуск дополнительной продукции, а основное производство превращается практически в «безотходное».

В тех случаях, когда есть возможность получать полупродукты независимым методом (например, пирогенетическим разложением природных или синтетических веществ), может оказаться выгодным метод смешения в присутствии реакционноспособной жидкости, поверхностно-активных веществ и при интенсивном механическом воздействии.

Метод сорбционного нанесения на носитель наиболее целесообразно использовать для синтеза разбавленных катализаторов, активным компонентом которых служат дорогостоящие и дефицитные вещества. Продукты разложения исходных веществ (аммиак, оксиды азота и т. п.) в этом случае целесообразно дефиксировать.

Выбор способа грануляции определяется физическим состоянием и свойствами формируемой массы. Если масса представляет собой золь, то в зависимости от гранулометрического состава продукта возможно применение газо- или жидкофазной формовки. Пастообразные и порошкообразные массы можно формовать разными способами: экструзией, протиранием, таблетированием, окатыванием в кипящем слое и др. Оценка пригодности и выбор того или иного способа грануляции конкретной массы определяются ее структурно-механическими свойствами и аппаратными условиями на данном заводе. Во всех случаях следует обращать внимание на свойства коллоидной фракции, обеспечивающей тиксотропные свойства массы и прочность связи между частицами катализатора.

Таким образом, ввиду большого разнообразия химической природы и областей использования универсального метода, пригодного для получения всех катализаторов, не существует. Выбор рационального метода приготовления катализатора зависит от многих параметров. Кроме перечисленных выше, сюда относятся и экономические факторы: стоимость сырья, его доступность, масштабы производства. Поэтому в каждом конкретном случае разработчикам приходится искать разумное решение, на каком из методов

остановить свой выбор. Знание общих закономерностей формирования катализаторов может значительно облегчить эту задачу и сократить время, затрачиваемое на разработку новых катализаторов и усовершенствование уже известных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, с. 5—28.
2. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978.
3. Дзисько В. А. Влияние способов приготовления на свойства катализаторов. Выбор оптимального метода.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 257—264.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Литература	5
Глава 1. Свойства исходных веществ и предъявляемые к ним требования	6
1. Свойства водных растворов исходных солей	8
2. Золи и псевдозоли. Влияние условий получения на свойства золей и систем на их основе	13
2.1. Свойства силиказоля	—
2.2. Способы получения золей	18
2.3. Влияние условий получения на свойства псевдозолей гид- роксида алюминия	21
3. Синтетические носители	22
3.1. Силикагель	23
3.2. Оксид алюминия	27
3.3. Алюмомагниева шпинель	36
3.4. Алюмокальциевые носители	37
4. Природные вещества как компоненты катализаторов	39
5. Заключение	41
Литература	42
Глава 2. Методы синтеза катализаторов, носителей и адсорбентов, основанные на осаждении	46
1. Влияние химического состава и условий осаждения из растворов на дисперсность осадков	—
2. Влияние способа осаждения на свойства осадков	50
2.1. Метод осаждения из гомогенной среды	—
2.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах	51
3. Старение осадков	59
3.1. Старение осадков постоянного состава	60
3.2. Химическое старение гидроксидов	61
3.3. Старение систем сложного состава	69
4. Отделение осадка от побочных продуктов осаждения	74
4.1. Способы отделения осадков от промывных вод	76
4.2. Влияние природы и условий получения осадка на скорость его оседания и фильтруемость	80
5. Обезвоживание осадков и гелей	88
5.1. Влияние способа сушки на свойства катализаторов	89
5.2. Влияние содержания Na^+ и воды в гидрогеле на изменение величины поверхности ксерогеля SiO_2 в процессе сушки	91
5.3. Влияние температуры сушки, поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и свойств высушиваемого материала на текстуру ксерогеля SiO_2	92

5.4. Механизм процессов, протекающих при сушке гелей и осадков	94
6. Заключение	98
Литература	101

Глава 3. Методы приготовления катализаторов, основанные на механическом смешении компонентов 106

1. Механизм твердофазного взаимодействия между оксидами	107
2. Влияние условий предварительной обработки веществ и их смешения на глубину взаимодействия между компонентами	110
3. Влияние тонкого измельчения на взаимодействие между компонентами смеси	115
4. Влияние условий смешения в присутствии жидкой фазы на глубину взаимодействия между компонентами	121
4.1. Цинкохромовые катализаторы	—
4.2. Аллюмо- и никельаллюмохромовые катализаторы	123
4.3. Катализаторы на основе алюминатов кальция	124
5. Синтез катализаторов механохимической обработкой исходных веществ	130
6. Смешение тонкомолотого носителя со свежееосажденным гидроксидом	140
7. Заключение	143
Литература	145

Глава 4. Методы получения катализаторов нанесением 148

1. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесенных катализаторов	149
1.1. Формирование активного компонента нанесенных катализаторов	150
1.2. Формирование структуры катализатора	151
2. Влияние условий нанесения, свойств носителя и природы наносимого вещества на свойства пропиточных катализаторов	158
2.1. Методика нанесения из растворов	—
2.2. Влияние химического состава и условий получения на свойства катализаторов, получаемых методом пропитки	—
3. Влияние условий синтеза на свойства однокомпонентных катализаторов, получаемых сорбционным нанесением	161
3.1. Влияние условий нанесения активного компонента на носитель	—
3.2. Влияние природы исходного соединения и носителя на дисперсность и активность нанесенных катализаторов	166
3.3. Влияние концентрации активного компонента на его дисперсность и термостабильность	171
3.4. Влияние температуры прокаливания и газовой среды на дисперсность адсорбционных катализаторов	174
4. Распределение активного вещества в нанесенных катализаторах	178
4.1. Распределение активного вещества в системах с неадсорбирующимися компонентами	179
4.2. Распределение активного компонента в катализаторах сорбционного типа и его регулирование	182
5. Влияние состава и условий синтеза на свойства биеlementных катализаторов	187
5.1. Платиноооловянные катализаторы	188
5.2. Платинорениевые катализаторы	193
5.3. Платиномолибденовые и платиновольфрамые катализаторы	195
6. Заключение	199
Литература	204

Глава 5. Грануляция катализаторных масс	209
1. Формование разбавленных катализаторных масс	210
1.1. Влияние условий «газофазного» формования на свойства получаемого продукта	—
1.2. Влияние свойств золь и условий формовки на свойства гранул, получаемых жидкостным формованием	214
1.3. Влияние условий получения на пористые характеристики гранул силикагеля и алюмосиликагеля	216
1.4. Влияние условий жидкостного формования на свойства оксида алюминия	217
2. Формование пастообразных масс. Экструзия	222
2.1. Влияние влажности пасты на ее реологические свойства и пористую структуру продуктов формования	225
2.2. Влияние добавок на реологические свойства паст и структуру получаемого продукта	230
2.3. Влияние механической обработки	232
2.4. Смешение материалов с различными структурно-механическими свойствами	234
3. Формование порошкообразных масс	236
3.1. Окатывание	—
3.2. Таблетирование	241
4. Заключение	245
Литература	248
Заключение	252
Литература	260

Вера Александровна Дзисько

**ОСНОВЫ МЕТОДОВ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Ответственный редактор *Александр Александрович Самахов*

Утверждено к печати
Институтом катализа СО АН СССР

Редактор издательства *Н. В. Свобода*
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *А. В. Сурганова*
Корректоры *И. А. Литвинова, С. М. Погудина*

ИБ № 23237

Сдано в набор 22.09.82. Подписано к печати 08.07.83. МН-07543. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 16,5. Усл. кр.-отт. 16,5. Уч.-изд. л. 20. Тираж 1800 экз. Заказ № 343. Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099 Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.