

Марка катионита	Характеристика		
	Полная обменная емкость, мг-экв/г	Размер пор, нм	Тип
Гранион Д001	5,0	25	Макропористый сульфокатионит
КУ-23	5,5	42	Макропористый сульфокатионит

Показатель	Значение	
	КУ-23	Гранион Д001
Конверсия триоксана, %	100	100
Начальная скорость образования изопрена, $10^5$ моль/л·с	105	14
Энергия активации реакции, кДж/моль	$\approx 63$	$\approx 63$

**Вывод автора:**

1. Значения **энергии активации для обоих катализаторов одинаковы**, так как реакция синтеза изопрена протекает по аналогичному механизму на любой катионообменной смоле одного типа.
2. **Более высокая активность КУ-23 по сравнению с Гранион Д001 обусловлена большей обменной емкостью и большим размером пор.**

## Гетерогенные катализаторы

- ✓ В качестве гетерогенных катализаторов обычно используют - твердые вещества (наиболее широко металлы, оксиды, соли), реже применяются жидкие катализаторы, которые представляют собой кислоты, иногда растворы активных веществ в воде или органических растворителях.
- ✓ Для увеличения количества активных центров гетерогенного катализатора, каталитически активный компонент зачастую распределяют на поверхности так называемого носителя (англ. «supported catalyst»).
- ✓ В качестве носителя наиболее широко используют различные формы оксида алюминия, диоксид кремния, углеродные материалы (активированный уголь, графит), алюмосиликаты (цеолиты).

## **Перечень условий, которым должен соответствовать гетерогенный катализатор, предназначенный для промышленного использования:**

1. Высокая удельная каталитическую активность по отношению к целевой реакции (из расчета на единицу объема промышленного реактора);
2. Минимальная активность и селективность в реакциях, которые приводят к образованию побочных продуктов;
3. Высокая стабильность каталитических свойств во времени (в условиях эксплуатации) и возможность их восстановления (возможность регенерации катализатора);
4. Высокая механическую прочность на раздавливание, удар и истирание (статическую и динамическую нагрузку);
5. Оптимальная форма и геометрические размеры гранул исходя из гидродинамических характеристик потока (например, для катализаторов неподвижного слоя - низкое гидравлическое сопротивление зернистого слоя; для катализаторов, работающих во взвешенном слое – узкий диапазон размеров частиц, обеспечивающий поддержание их во взвешенном состоянии без седиментации и уноса);
- 6) Способ изготовления, обеспечивающий воспроизводимые свойства катализатора;
- 7) Небольшие экономические затраты на производство катализатора.

Не смотря на то, что по определению катализатор в ходе каталитической реакции остается неизменным (не участвует в стехиометрическом уравнении химической реакции), в действительности свойства гетерогенного (равно как и гомогенного) катализатора в процессе эксплуатации изменяются.

*Активный центр катализатора — это химическое соединение (изолированное или агрегированное с другими молекулами или атомами), имеющее состав и структуру, обеспечивающие его реакционную способность в образовании промежуточных веществ (интермедиатов), необходимых для превращения субстратов в продукты.*

3. Катализатор может быть массивным, нанесенным и закрепленным:

— массивный катализатор целиком состоит из активного компонента (например, металлическое железо как катализатор синтеза аммиака или платиновая чернь как катализатор окисления);

— в нанесенном катализаторе активный компонент (АК) нанесен на каталитически инертное тело (носитель) (например, металлическая платина, нанесенная на силикагель);

— в закрепленном катализаторе активный центр (АЦ) прикреплен к каталитически инертному телу (носителю); при получении таких катализаторов активный центр синтезируется отдельно и затем прикрепляется к носителю с помощью различных методов химических сшивок (рис. 2).

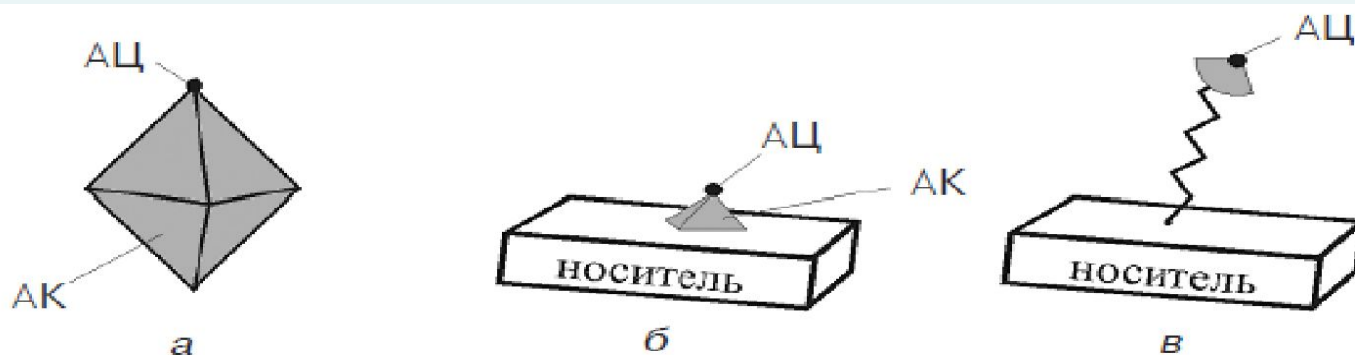
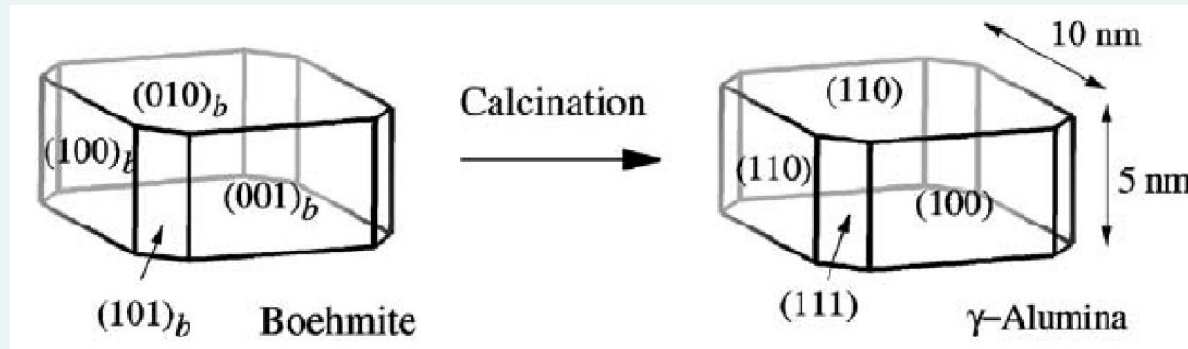


Рис. 2. Катализаторы: а — массивный, б — нанесенный в — закрепленный



# Схема перехода бемита (метагидроксида алюминия) в $\gamma$ -оксид алюминия с соответствующей ориентацией поверхности

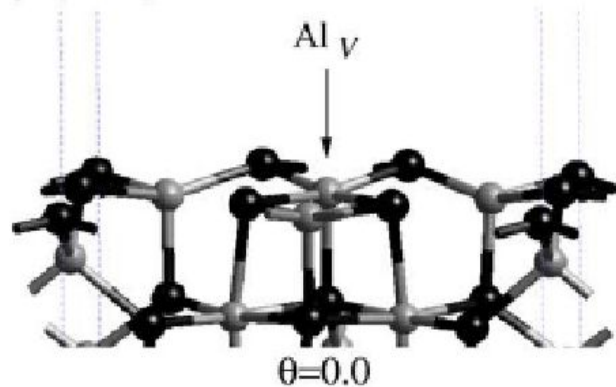


Кристаллографическая плоскость		Доля занимаемой поверхности, %	
Бемит	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Бемит	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
(010)	(110)	44	53
(100)	(110)	22	21
(001)	(100)	20	16
(101)	(111)	14	10

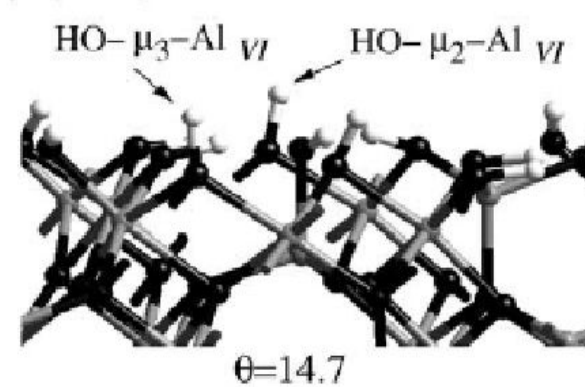
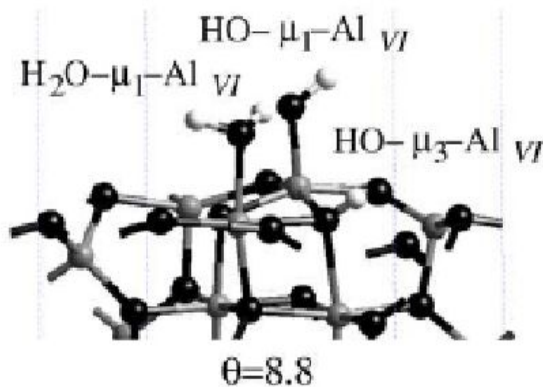
Структура поверхности (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100), (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (111), (c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110)  
в зависимости от гидроксильного покрова ( $\theta$ , OH-групп/нм<sup>2</sup>)

6

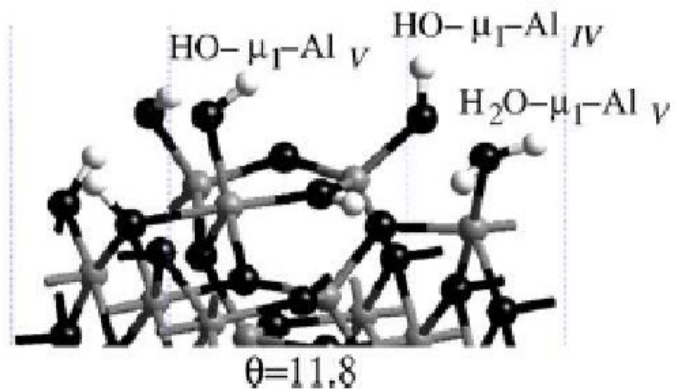
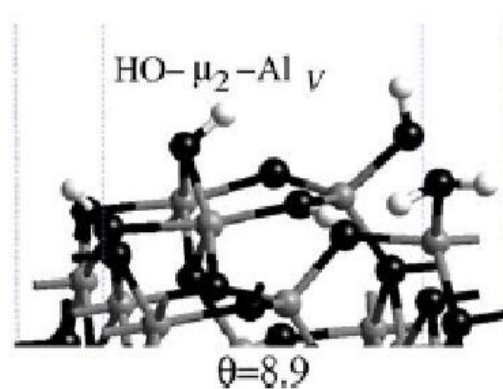
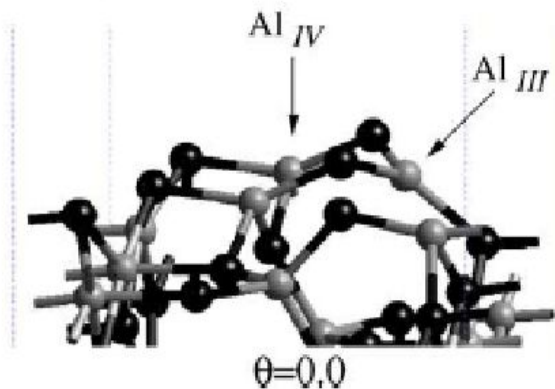
(a) (100) Surface



(b) (111) Surface

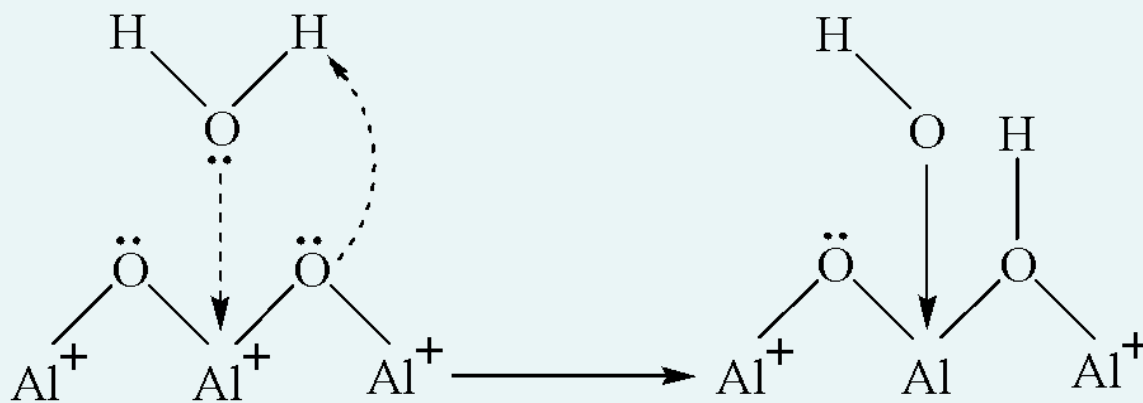


(c) (110) Surface



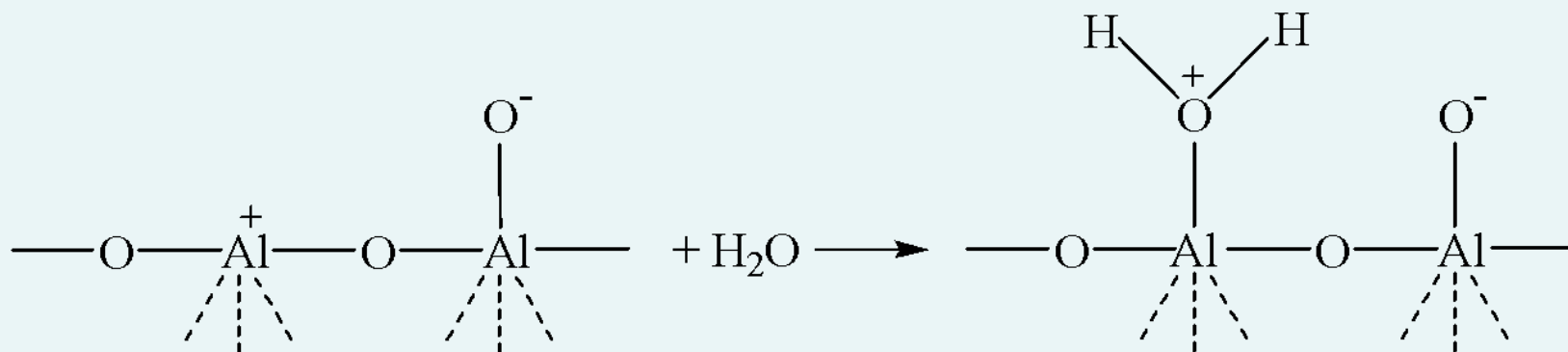
$\text{Al}_n$  - связь 1 атома алюминия с n атомами кислорода;  
 $\text{HO}-\mu_m$  - связь 1 гидроксильной группы с m атомами алюминия;  
 черные шары – атомы кислорода;  
 серые – атомы алюминия;  
 белые – атомы водорода

# Взаимодействие молекулы воды с льюисовским кислотным центром на поверхности оксида алюминия



$Al^+$  - кислота Льюиса

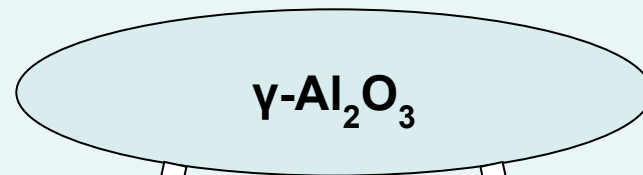
$\ddot{O}$  - основание Льюиса



**Диссоциативная адсорбция**

**Недиссоциативная адсорбция**





**Бренstedовские КЦ**

(терминальные и мостиковые гидроксильные группы)

**Льюисовские КЦ**

(координационно-ненасыщенные атомы алюминия)

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода (77 К)

**БКЦ**

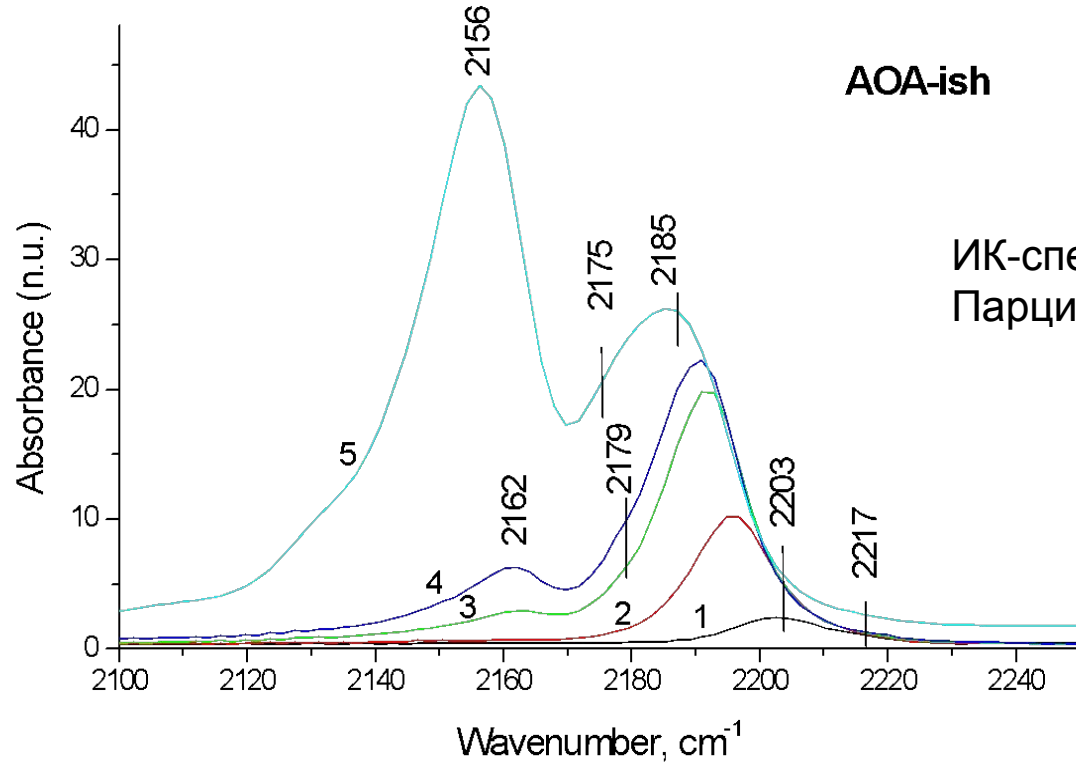
полоса поглощения  $\nu_{\text{CO}} = 2155 - 2165 \text{ см}^{-1}$

Сила ЛКЦ

**ЛКЦ**

полоса поглощения  $\nu_{\text{CO}} = 2238 - 2240 \text{ см}^{-1}$   
полоса поглощения  $\nu_{\text{CO}} = 2203 - 2210 \text{ см}^{-1}$   
полоса поглощения  $\nu_{\text{CO}} = 2189 - 2195 \text{ см}^{-1}$





Тип ЛКЦ	$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	$Q_{\text{CO}},$ кДж/моль	Концентрация ЛКЦ	
			N, мкмоль/г	Относительная концентрация, %
сильные	<b>2238 - 2240</b>	<b>более 55</b>	<b>1 ÷ 2</b>	<b>~ 1</b>
средние	<b>2203 - 2210</b>	<b>40 ÷ 45</b>	<b>10 ÷ 30</b>	<b>~ 10</b>
слабые	<b>2189 - 2195</b>	<b>33 ÷ 36</b>	<b>400 ÷ 600</b>	<b>~ 90</b>

Тип кислотного центра	Полоса поглощения СО ( $\nu_{CO}$ ), $\text{см}^{-1}$	Теплота адсорбции СО ( $Q_{CO}$ ), кДж/моль	Концентрация центров, мкмоль/г (мкмоль/м <sup>2</sup> )
ЛКЦ	2238	~ 55	~ 1 (0,004)
	2217	47,5	9 (0,045)
	2203	40,5	50 (0,251)
	2187	33	489 (2,457)
	2178	28	112 (0,563)
БКЦ	2155 ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 21 \text{ см}^{-1}$ )	-	434 (2,182)

Не смотря на то, что по определению катализатор в ходе каталитической реакции остается неизменным (не участвует в стехиометрическом уравнении химической реакции), в действительности свойства гетерогенного (равно как и гомогенного) катализатора в процессе эксплуатации изменяются.

## **Дезактивация (ухудшение свойств) гетерогенных катализаторов**

**Механизмы дезактивации** катализаторов могут быть сведены к шести направлениям, которые, в свою очередь, можно объединить в две группы – **физические и химические**.

**Рекристаллизация (спекание) - изменение под воздействием высокой температуры фазового состава, размера кристаллитов, размера и объема пор (удельной поверхности) каталитически активного компонента и/или носителя (англ. «sintering», «thermal degradation»)**

**Блокировка, например, в результате зауглероживания (или осмоления) поверхности катализатора (англ. «fouling»)**

**Механическое разрушение гранул катализатора в результате истирания и/или измельчения (англ. «attrition/crushing»)**

**Химические**

**Отравление – хемосорбция вещества-яда на каталитически активном центре, препятствующая хемосорбции вещества-реагента (англ. «poisoning», «catalyst poisoning»)**

**Реакция между компонентом реакционного потока (газового или жидкого) и твердым катализатором, приводящая к образованию легколетучих (или легко растворимых) соединений каталитически активного компонента**

**Реакция между каталитически активным компонентом твердого катализатора и компонентом реакционного потока, носителем или промотором, приводящая к образованию химического соединения, не обладающего каталитической активностью**

Изменение под воздействием высокой температуры фазового состава, размера кристаллитов, размера и объема пор (удельной поверхности) каталитически активного компонента и/или носителя.

### Температуры

$$\text{Хюттига (Hüttig)} = 0,3 \cdot T_{\text{melting}}$$

$$\text{Таммана (Tamman)} = 0,5 \cdot T_{\text{melting}}$$

✓ Первая характеризует «начало» («заметную скорость») спекания по поверхностно-диффузионному механизму

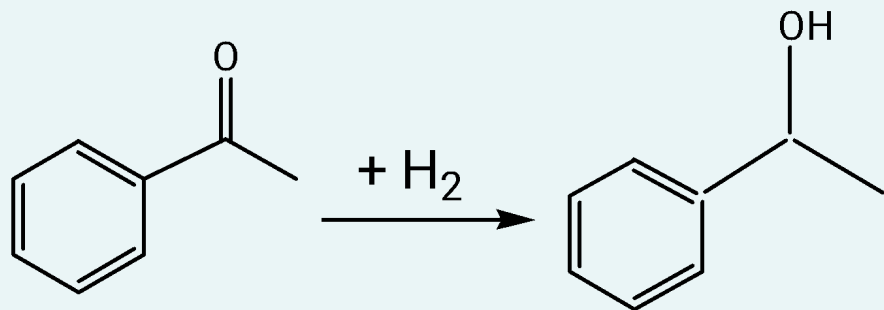
✓ Вторая – «начало» («заметную скорость») диффузии атомов в объеме фазы



Table 3

$T_{\text{melting}}$ ,  $T_{\text{Tamman}}$  and  $T_{\text{Hüttig}}$  values (K) of metals and their compounds, relevant for heterogeneous catalysis

Compound	$T_{\text{melting}}$	$T_{\text{Tamman}}$	$T_{\text{Hüttig}}$
Pt	2028	1014	608
PtO	823	412	247
PtO <sub>2</sub>	723	362	217
PtCl <sub>2</sub>	854 <sup>c</sup>	427	256
PtCl <sub>4</sub>	643 <sup>c</sup>	322	193
Pd	1828	914	548
PdO	1023 <sup>c</sup>	512	307
Rh	2258	1129	677
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1373 <sup>c</sup>	687	412
Ru	2723	1362	817
Fe	1808	904	542
Co	1753	877	526
Ni	1725	863	518
NiO	2228	1114	669
NiCl <sub>2</sub>	1281	641	384
Ni(CO) <sub>4</sub>	254	127	76
NiS	1249	625	375
Ag	1233	617	370
Au	1336	668	401
Cu	1356	678	407
CuO	1599	800	480
Cu <sub>2</sub> O	1508	754	452
CuCl <sub>2</sub>	893	447	268
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	703	352	211
Mo	2883	1442	865
MoO <sub>3</sub>	1068	534	320
MoS <sub>2</sub>	1458	729	437
Zn	693	347	208
ZnO	2248	1124	675
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2318	1159	695
SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1986	993	596
SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1883	942	565

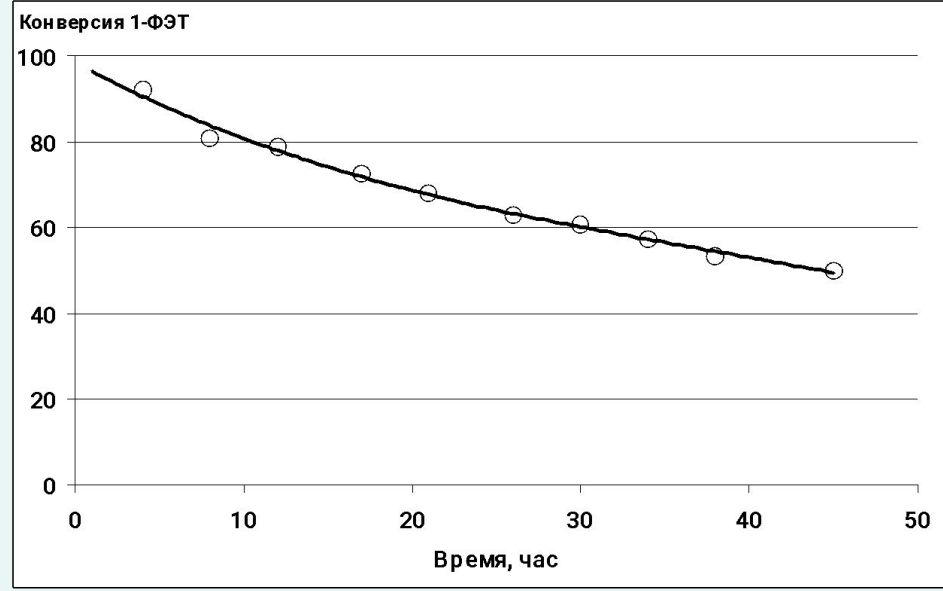
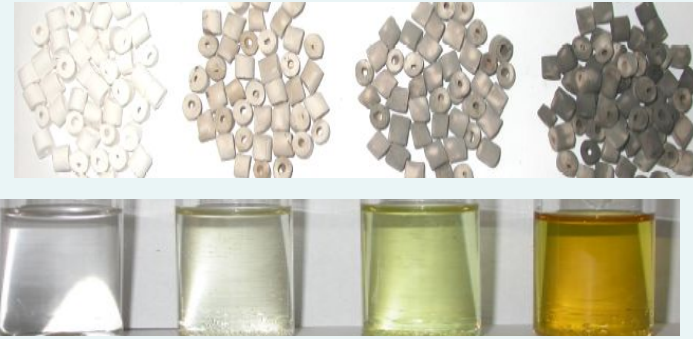
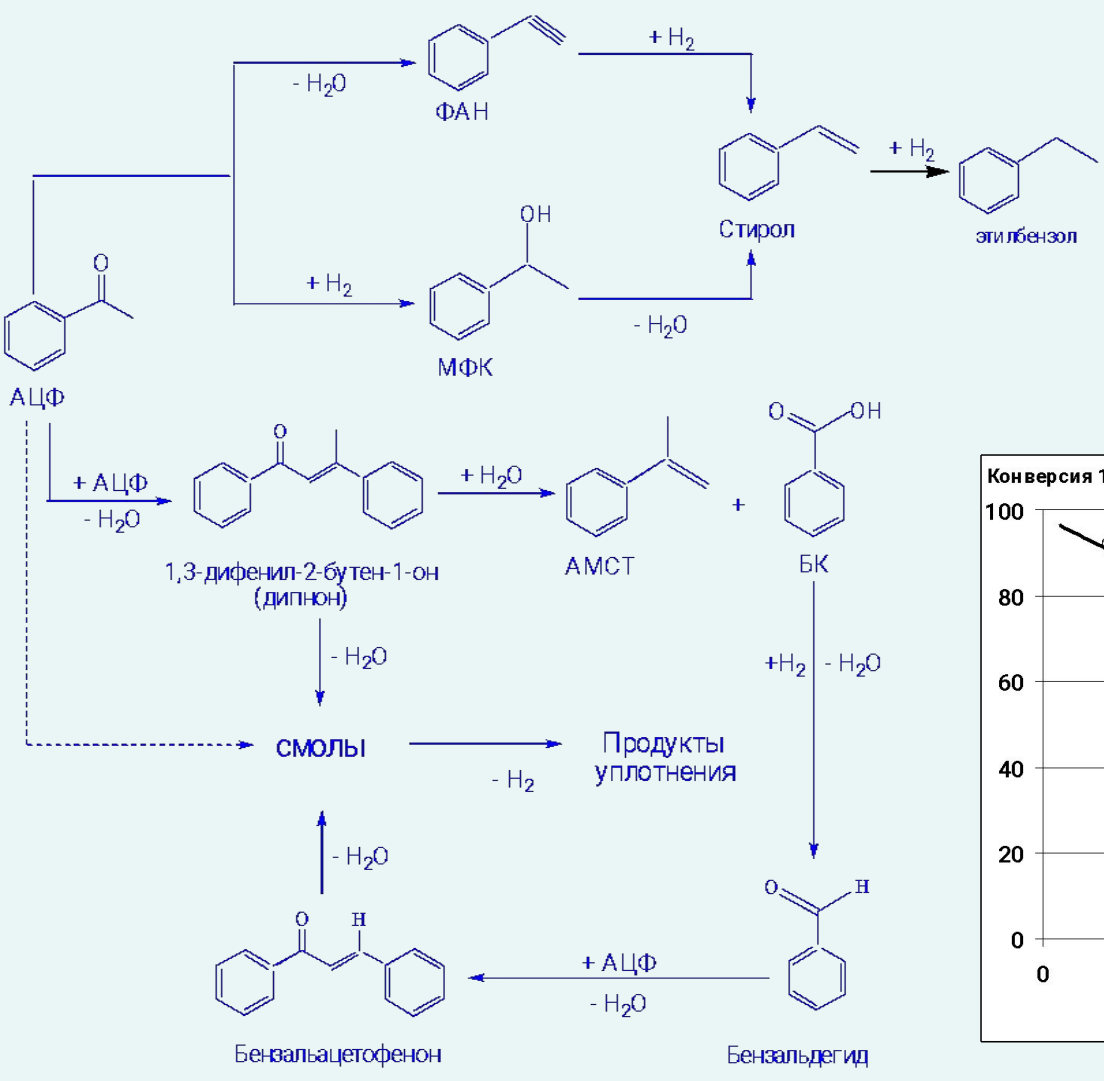


метилфенилкетон

1-фенилэтанол

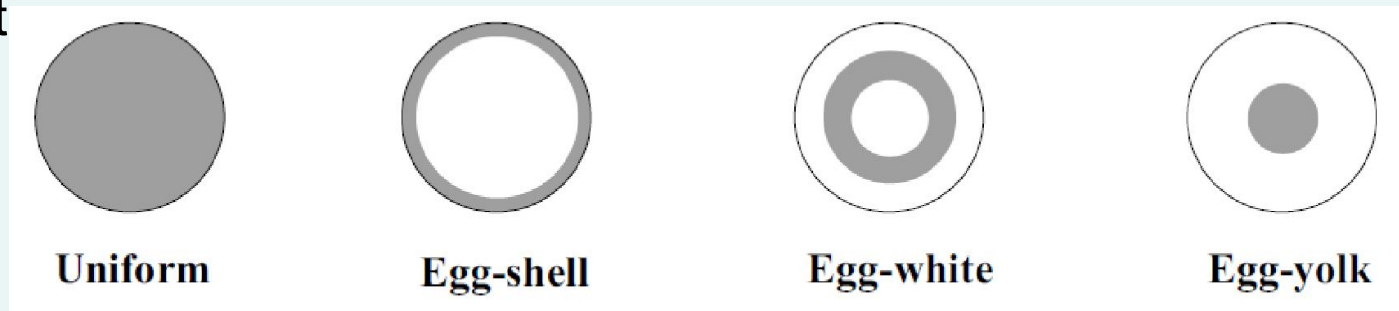
Катализатор НТК-10-2ФА	Химический состав, %			Фазовый состав и размер кристаллит ов меди	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Исходный	48,8	20,2	21,3	CuO	93
После восстановления в H <sub>2</sub> при 250°C	-			Cu L <sub>cu</sub> = 195Å	-
После испытаний на пилотной установке при жидкофазном гидрировании метилфенилкетона в течение 4000 часов (t ~ 140°C)	49,4	20,5	21,7	Cu L <sub>cu</sub> = 500Å	30

# Блокировка, например, в результате зауглероживания (или осмоления) поверхности катализатора



## Механическое разрушение гранул катализатора в результате истирания и/или измельчения

Палладиевые катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов (очистка этан-этиленовой фракции от ацетилена). Пример трегерного катализатора - палладий наносят на оксид алюминия. Реактор с неподвижным (стационарным) слоем катализатора, преимущественная грануляция - цилиндрические экструдаты или сфера. Условия проведения реакции таковы, что активный компонент (палладий) целесообразно концентрировать в поверхностном слое гранулы (так называемое «корочное» или «корочковое» распределение, в англ. «egg-shell catalyst»



При эксплуатации, как в жидкофазных, так и в газофазных процессах происходит истирание поверхностного слоя гранул, с образованием мелких частиц, которые уносятся реакционным потоком.

Очевидно, что количество активной фазы катализатора при этом снижается, что сопровождается снижением удельной активности.

### Другой пример:

Микросферические хромовые катализаторы на основе оксида алюминия применяются при дегидрировании изобутана и изопентана в реакторах с кипящим слоем. В этом случае каталитически активный компонент достаточно однородно распределяется по всему сечению гранулы катализатора, а диапазон размеров гранул варьируется в пределах 40 – 180 мкм. Истирание гранул катализатора в процессе эксплуатации приводит к тому, что мелкие частицы не задерживаются в циклонах и выносятся из реакторного блока.

## Реакция между каталитически активным компонентом твердого катализатора и компонентом реакционного потока, носителем или промотором, приводящая к образованию химического соединения, не обладающего каталитической активностью

Катализаторы глубокого окисления органических веществ ИК-12-1 (ИК-12-3), разработанные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Каталитически активный компонент – оксид меди (II), носитель -  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При длительном воздействии реакционной среды, содержащей восстановители, оксид меди переходит в алюминат меди  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , не проявляющий каталитической активности [Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ / М.: Химия, 1985. С.53.].

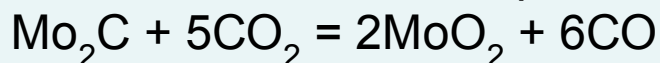
Пример необратимой дезактивации.

Для чего глубокое окисление?

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов:



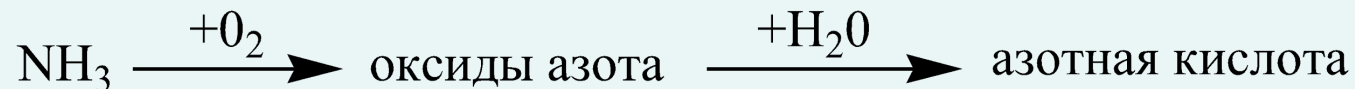
Высокую каталитическую эффективность в этой реакции проявляет карбид молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , однако, при давлениях близких к атмосферному, катализатор дезактивируются вследствие окисления карбида до  $\text{MoO}_2$





**Реакция между каталитически активным компонентом твердого катализатора и компонентом реакционного потока, носителем или промотором, приводящая к образованию химического соединения, не обладающего каталитической активностью**

Промышленный способ получения азотной кислоты реализуется по схеме:



Аммиак окисляется кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металлического сплава платины с родием (Pt + 7,5 %-мас. Rh), изготовленного в виде сетки из проволоки диаметром ~ 0,09 мм (количество ячеек 1024 на 1 см<sup>2</sup>)



Фотография платиновой сетки  
сайт Platinum Today,

<http://www.platinum.matthey.com/>

Вопрос: область протекания этой гетерогенно-каталитической реакции?

При рабочих температурах процесса (750 – 850°C) платина взаимодействует с кислородом образуя летучий оксид  $PtO_2$ , кроме того, допускается (предполагается) механический отрыв частиц платины с поверхности катализатора.

Наличие в составе катализатора родия снижает, но полностью не подавляет унос платины; для ее улавливания предложено, например, использовать слой из огнеупорных оксидов металлов (CaO)

или

сетку на основе сплава Pd, размещаемую непосредственно за сеткой катализатора. В последнем случае платина стабилизируется на палладиевой сетке за счет образования сплава Pd-Pt [Calvin H. Bartholomew Mechanisms of catalyst deactivation // Applied Catalysis A: General 212 (2001)]

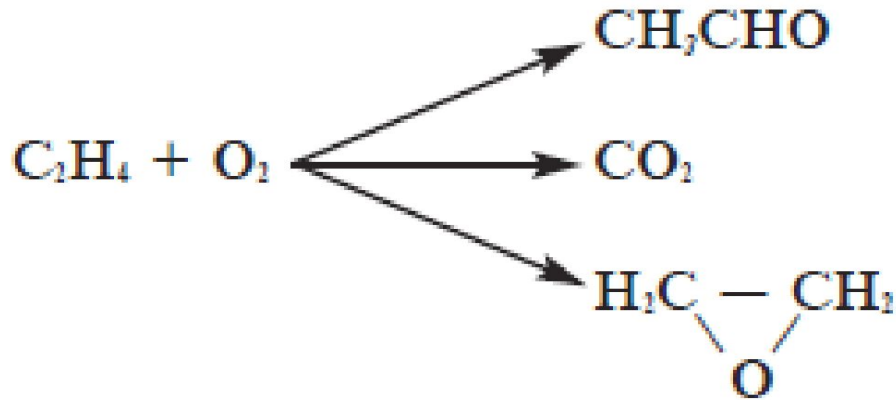
Судя по приведенным в открытых публикациях данным (июль 2010 года), минимальные потери платины обеспечивает комбинированный процесс (dual-pressure process) в котором на стадии окисления аммиака давление составляет 4 – 6, а на стадии абсорбции оксидов азота 10 – 12 атм. В этом случае унос (primary losses) платины составляет 0,13 г, а безвозвратные потери 0,03 г на 1

ТОННУ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ [Nitric Acid, ThyssenKrupp, 07.2010,  
[http://www.uhde.eu/fileadmin/documents/brochures/uhde\\_brochures\\_pdf\\_de\\_4.pdf](http://www.uhde.eu/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_de_4.pdf)]

Исходя из мирового производства азотной кислоты на уровне 50 млн тонн в год, при получении азотной кислоты ежегодно человечество теряет порядка 1,5 тонн платины.

**Отравление – хемосорбция вещества-яда на каталитически активном центре, препятствующая хемосорбции вещества-реагента**

Окисление этилена до оксида этилена:



Катализатор – серебро, нанесенное на альфа-оксид алюминия  
Удельная поверхность  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$

Реагенты – этилен и кислород, какая побочная реакция?

Дихлорэтан, для чего?

Селективная, обратимая дезактивация

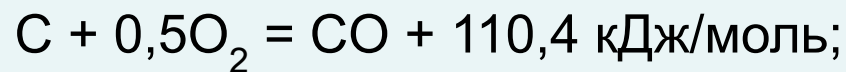
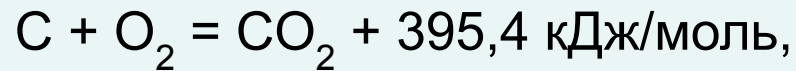
## **Регенерация (восстановление активности) дезактивированного катализатора**

Что сделать чтобы диспергировать рекристаллизованный активный компонент?

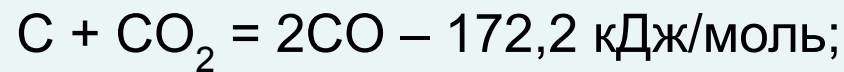
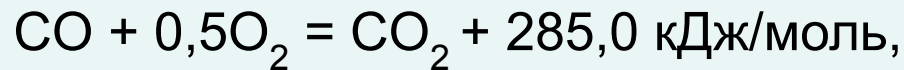
Что сделать чтобы удалить смолы (кокс) с поверхности?

Основной горючей составляющей кокса на катализаторах является углерод.

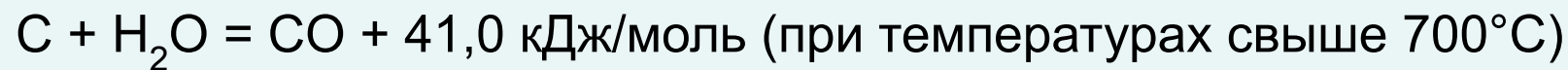
В общем случае его горение характеризуется следующими процессами: взаимодействие углерода с кислородом, в результате которого образуются моно- и диоксид углерода



дальнейшие превращения образующихся оксидов

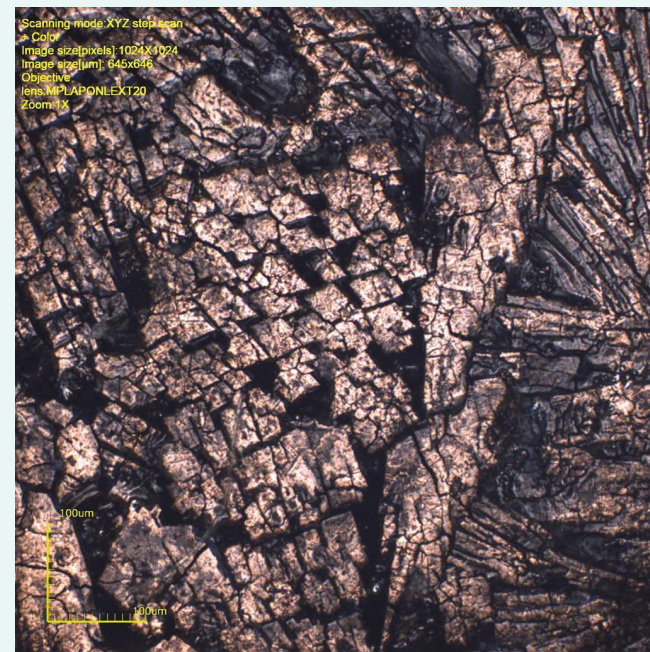
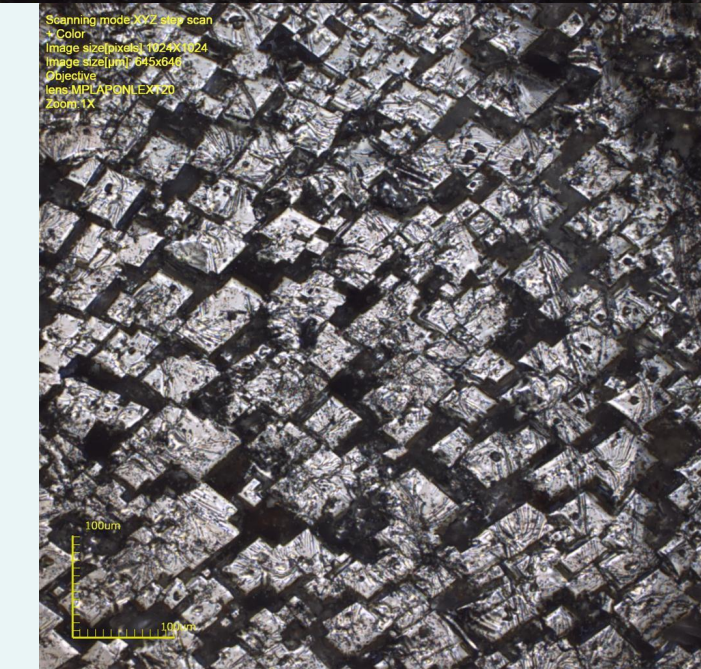
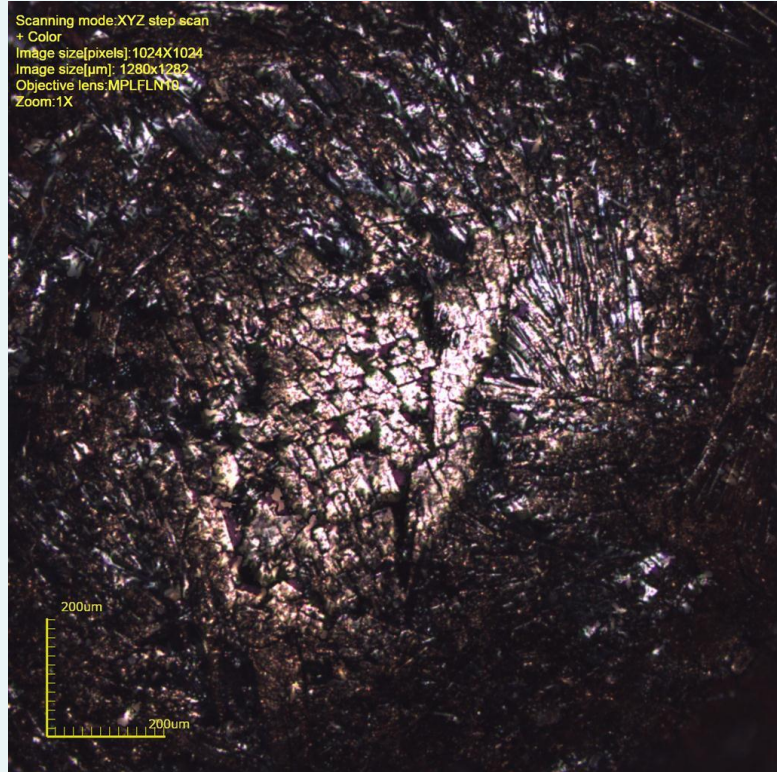
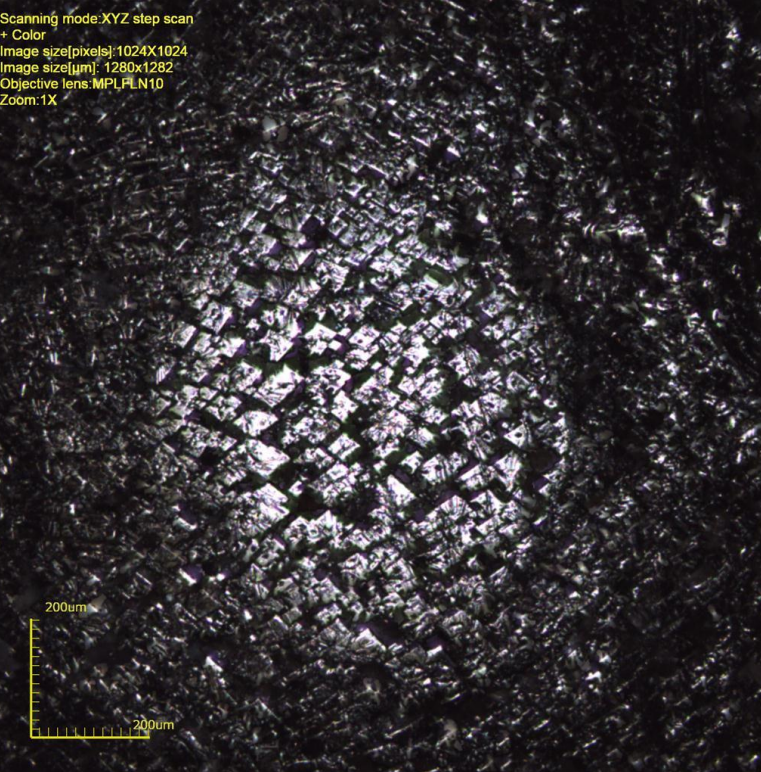


взаимодействие углерода с водяным паром (если для регенерации используется паро-воздушная смесь)



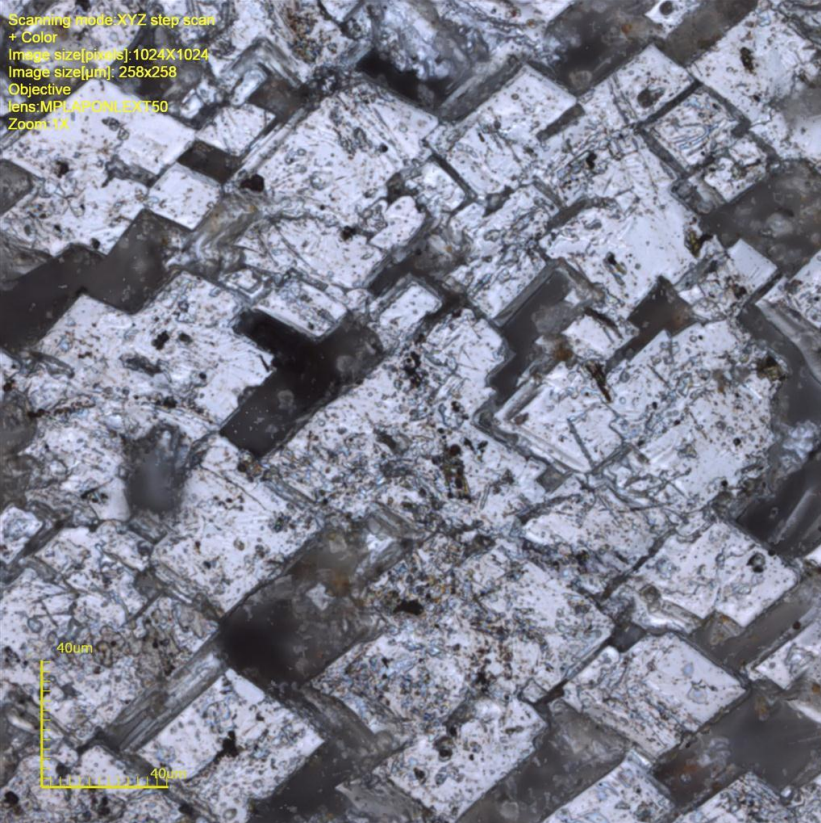


Scanning mode:XYZ step scan  
+ Color  
Image size[pixels]:1024X1024  
Image size[μm]: 1280x1282  
Objective lens:MPLFLN10  
Zoom:1X





Scanning mode:XYZ step scan  
+ Color  
Image size[pixels]:1024X1024  
Image size[um]: 258x258  
Objective:  
lens:MPLAPONLEXT50  
Zoom:XX



Scanning mode:XYZ step scan  
+ Color  
Image size[pixels]:1024X1024  
Image size[um]: 258x258  
Objective:  
lens:MPLAPONLEXT50  
Zoom:XX

