

Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Зачем нужны нанесенные катализаторы

1. Увеличение дисперсности металла для увеличения степени использования металла
2. Стабилизация малых частиц, предотвращение спекания

Дисперсность
IUPAC - процент доступности

$$D = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Число поверхностных атомов} \\ \text{на ед. веса катализатора} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Общее кол-во атомов металла} \\ \text{на ед. веса катализатора} \end{array} \right]}$$

В ненанесенных катализаторах
(размер частиц металла 1 мкм)

$$D = 0.001$$

В нанесенных катализаторах
(октаэдрические наночастицы Pt)

$$1.4 \text{ нм} \quad D = 0.78$$

$$5 \text{ нм} \quad D = 0.30$$

Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Носители для катализаторов – основные характеристики

1. Инертность
2. Механическая прочность (истирание !)
3. Стабильность в условиях реакции
4. Удельная поверхность - обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид)
5. Пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам

Носители для катализаторов – примеры

Оксид алюминия Al_2O_3 – 10 – 400 м²/г, небольшая кислотность (дегидратация спиртов)

Оксид кремния SiO_2 – 100 – 700 м²/г, более инертен, но менее прочен, чем Al_2O_3

Активный уголь С – до 1200 м²/г,

Оксид титана TiO_2 – 40-100 м²/г

Оксид циркония ZrO_2 – 50 м²/г

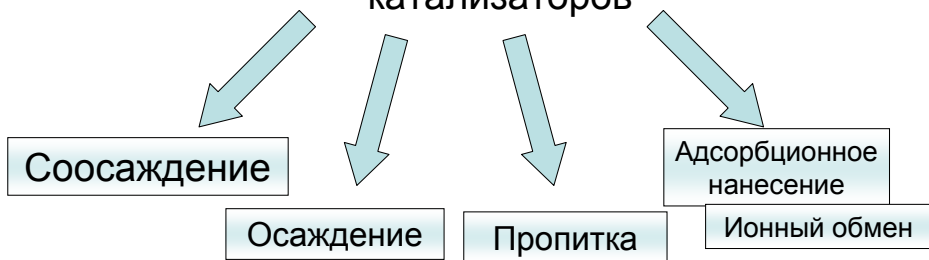
Оксид магния MgO – 50 м²/г – основные свойства, непрочен

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты, с развитой пористой структурой и порами молекулярного размера (5-8 Å). Возможна сильная кислотность !!

Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- **Приготовление нанесенных катализаторов**
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Способы получения нанесенных катализаторов



Сушка

Прокаливание

Восстановление

Нанесение активного компонента

Метод пропитки. Пропитка пористого носителя раствором соли переходного металла (легко разлагаемой!) с последующей сушкой и прокаливанием.

Вариант – пропитка по влагоемкости – объем раствора $\leq$ объема пор носителя

Пример – приготовление катализатора Pt/SiO₂. Добавляют 25 мл 0.2 моль H₂PtCl₆ к 30 г SiO₂. Образовавшуюся пастообразную массу перемешивают, сушат и прокаливают при 500°C в токе воздуха.

Метод осаждения. Осаждение гидроксида переходного металла на суспензию носителя в ходе гидролиза соли. В качестве гидролизующих соединений могут использоваться мочевины и аммиачная вода

Нанесение активного компонента

Метод соосаждения. Одновременное осаждение соединений переходного металла и материала носителя с последующей сушкой и прокаливанием.

Пример: Pt на алюмосиликате

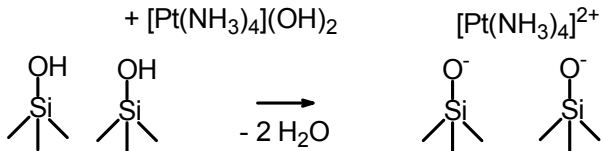
(А) Водный раствор $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$

(Б) Водный раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

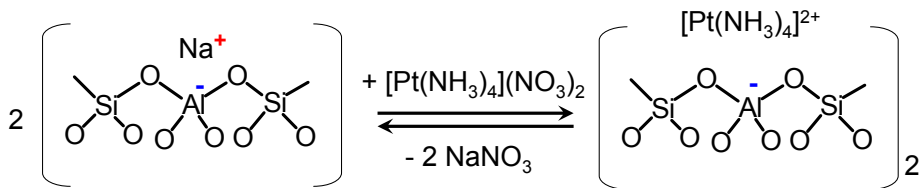
(В) Водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$

Раствор А и Б сливают вместе, после чего добавляют раствор В и кипятят с обратным холодильником несколько часов

Метод адсорбции. Адсорбция соединений переходного металла на поверхности носителя. Например Pt на SiO_2



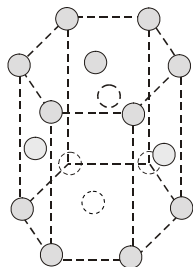
Метод ионного обмена. К водной суспензии цеолита NaY (5 г в 1 л H₂O) добавляют при перемешивании водный раствор [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ (T_{КОМН.}), содержащий количество платины, необходимой для получения 4%Pt/Y катализатора. Перемешивают в течение 24 часов для установления равновесия, после чего цеолит отфильтровывают и тщательно промывают дистиллированной водой для удаления слабосвязанной или окклюзированной соли. Продукт сушат и прокаливают в токе воздуха при 500°C.



Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление нанесенных катализаторов
- **Форма кристаллитов металла**
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Типичные кристаллические структуры металлов

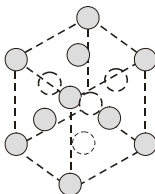


гексагональная
плотноупакованная

г.п.у.

к.ч.=12

Re, Ru

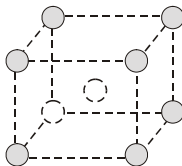


гранецентрированная
кубическая

г.ц.к.

к.ч.=12

**Ag, Co, Fe, Ni,
Pd, Pt, Rh**



объемно-центрированная
кубическая

о.ц.к.

к.ч.=8

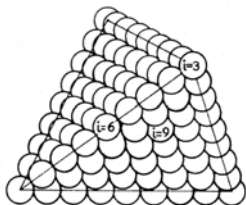
Na, Nb, V, W

Идеальные формы кристаллов 13 (минимальная свободная энергия системы)

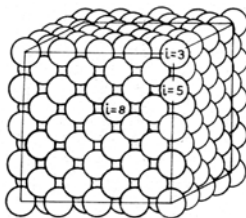
г.ц.к.	{ тетраэдр куб октаэдр кубоктаэдр
г.п.у.	{ гексагональная и усеченная бипирамида
о.ц.к.	{ куб ромбододекаэдр

Идеальные формы кристаллов г.ц.к. структуры¹⁴ (минимальная свободная энергия системы)

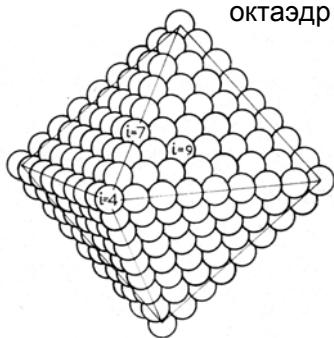
тетраэдр



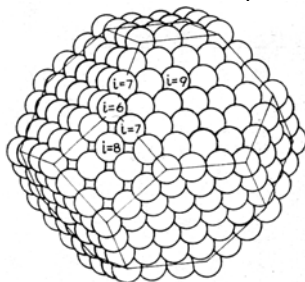
куб



октаэдр

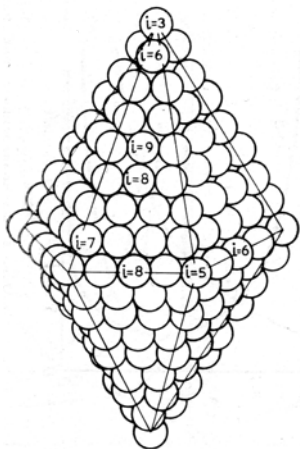


кубоктаэдр

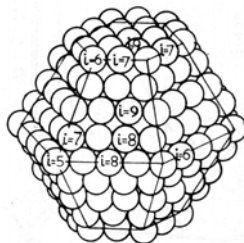


Идеальные формы кристаллов г.п.у. структуры (минимальная свободная энергия системы)

гексагональная бипирамида



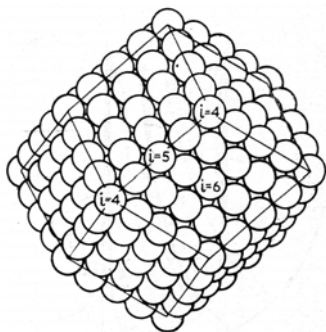
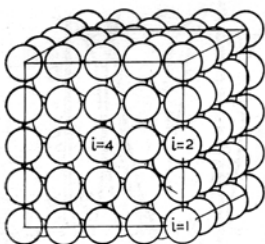
гексагональная усеченная
бипирамида



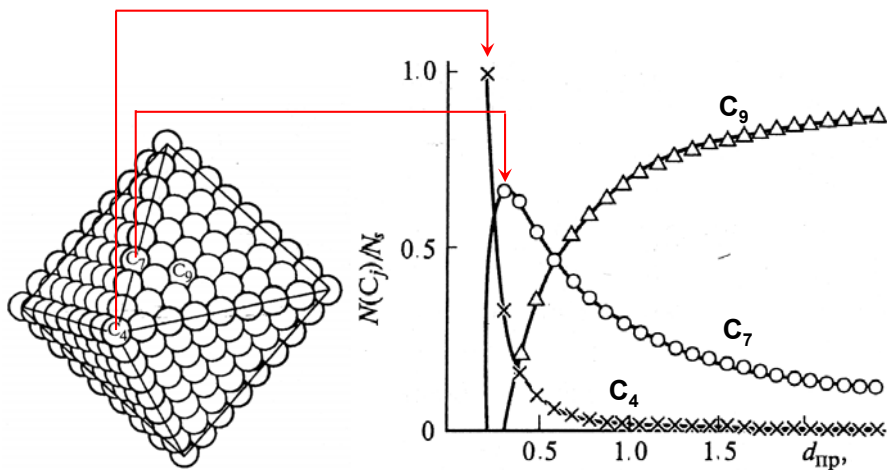
Идеальные формы кристаллов о.ц.к. структуры (минимальная свободная энергия системы)

ромбододекаэдр

куб

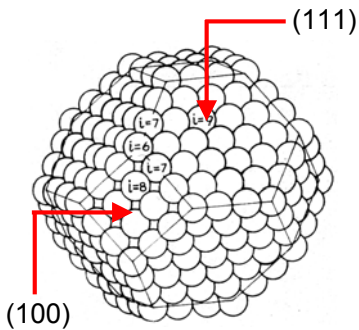


Зависимость доли поверхностных атомов с различными¹⁷
координационными числами для октаэдрической частицы
от её приведенного размера

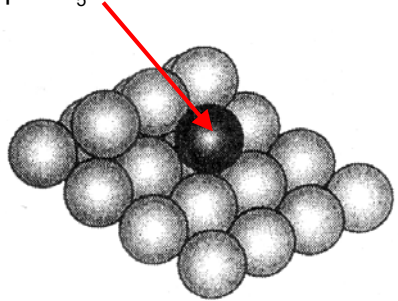


Понятие о V_5 центрах

18



Рост кристаллита происходит через образование зародышей на гранях (111) и (100) с последующим ростом центров V_5



V_5 – особые каталитические и адсорбционные свойства. Доля поверхностных атомов V_5 максимальна для кристаллитов размером 20 – 25 Å

Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление нанесенных катализаторов
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Зависимость каталитических свойств от дисперсности

Правило Борескова:

(ЖФХ, 205 2560 (1956))

	S, см ²	Активность	
		на 1 г Pt	на 1 см ²
0,2% Pt/SiO ₂	3,5·10 ³	1,1·10 ³	0,33
0,5% Pt/SiO ₂	7,0·10 ⁵	2,8·10 ³	0,40
Губчатая Pt	1,7·10 ³	3,9	0,23
Проволока	20,6	0,054	0,26

**Частота оборотов
(turnover number) –**
кол-во молекул
превращенных на
одном поверхностном
атоме металла в
секунду

Классификация Будара:

(M. Boudart, *Advan. Catal.*, **20**, 153 (1969))

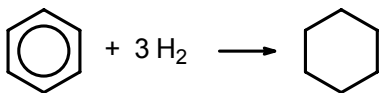
1. “facile” or “structure-insensitive” reactions
2. “demanding” or “structure-sensitive” reactions

Зависимость каталитических свойств от дисперсности

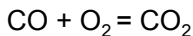
Структурно-нечувствительные реакции

Протекают на одном атоме металла

Удельная активность не зависит от размера кристаллитов



(Де) Гидрирование
ароматических
углеводородов и олефинов



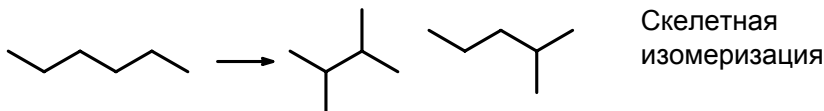
Окисление CO

Исключение – ультрамалые частицы (например Ir₄) - неактивны

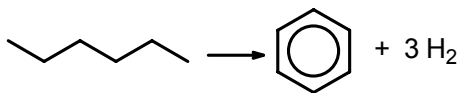
Зависимость каталитических свойств от дисперсности

Структурно-чувствительные реакции

*Требуют активного центра из нескольких атомов металла
Удельная активность зависит от размера кристаллитов*



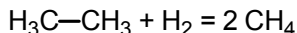
Скелетная
изомеризация



Дегидроциклизация

Многие реакции окисления

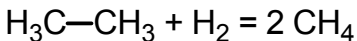
Разложение H₂O₂



Гидрогенолиз C-C,
C-N, C-S связи

Зависимость каталитических свойств от дисперсности

Удельная активность катализаторов в структурно-чувствительных реакциях, как правило, **снижается** при **увеличении** размера кристаллитов металла, но может меняться и более сложным образом

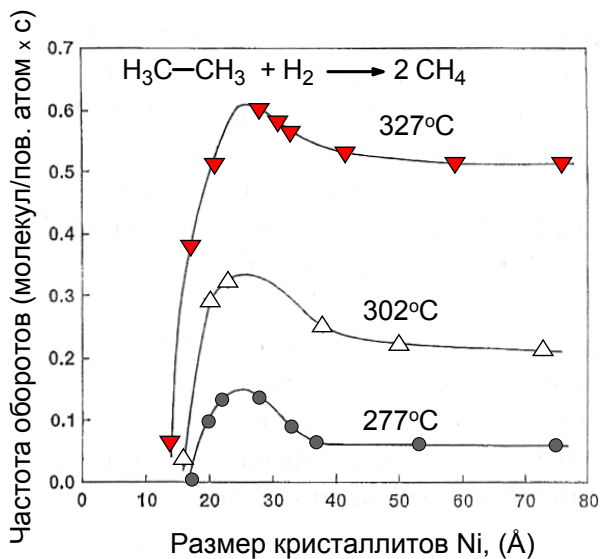


Скорость протекания реакции гидрогенолиза выше на угловых и реберных атомах. Их относительное число увеличивается с увеличением дисперсности



Реакция требует для своего протекания активного центра из нескольких атомов, поэтому активность должна снижаться при увеличении дисперсности

Зависимость удельной каталитической активности (частоты оборотов) в гидрогенолизе этана от размера кристаллитов никеля (модельный катализатор Ni/SiO₂/Mo(100))



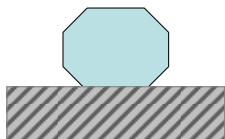
Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление нанесенных катализаторов
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- **Влияние носителя на каталитические свойства**
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Влияние носителя на удельную активность нанесенных наночастиц металла



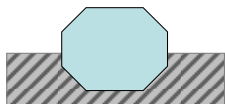
Влияние энергии взаимодействия металл-носитель на форму кристаллитов металла



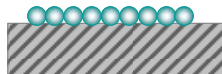
$$E_{M-M} > E_{M-HOC} < E_{HOC-HOC}$$



$$E_{M-M} \approx E_{M-HOC} < E_{HOC-HOC}$$

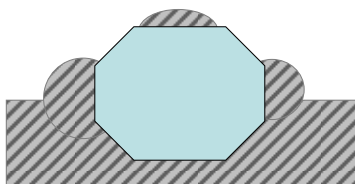


$$E_{M-M} > E_{M-HOC} > E_{HOC-HOC}$$



$$E_{M-M} < E_{M-HOC} < E_{HOC-HOC}$$

Изменение формы частиц металла приводит к изменению активности в структурно-чувствительных реакциях



$$E_{M-M} > E_{M-HOC} > E_{HOC-HOC}$$

1. Инкапсуляция
2. Декорирование

Сильное взаимодействие металл – носитель

Носители: TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 (Al_2O_3) - восстанавливаемые
Металлы: Pt, Pd, Rh, Ir

Восстановление при температуре $>500^\circ\text{C}$

Проявление СВМН:

Понижение адсорбции H_2 и CO

Неизменная адсорбция O_2

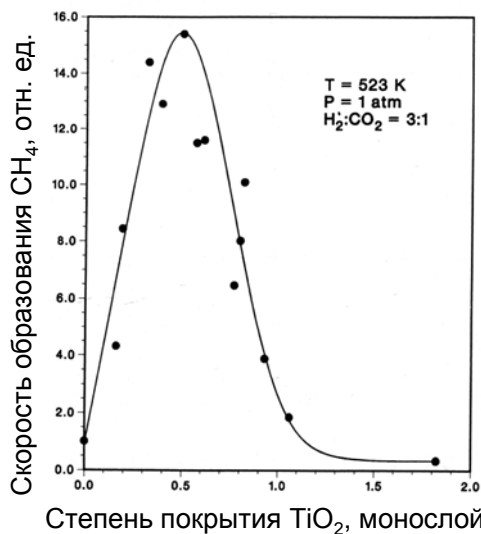
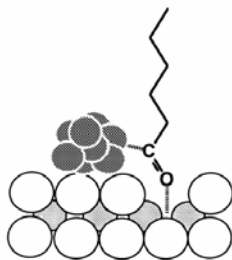
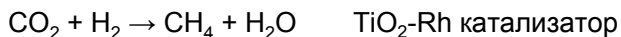
Снижение активности в гидрогенолизе, изомеризации, гидрировании.

Более чувствительны структурно-чувствительные реакции

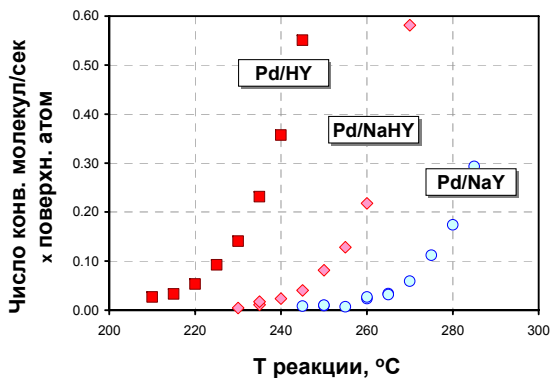
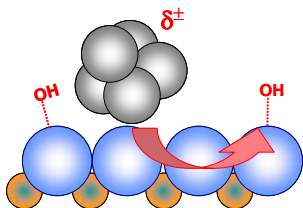
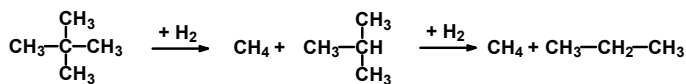
Увеличение активности в гидрировании полярных $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ связей

Эффекты СВМН исчезают при окислении и последующем мягком восстановлении

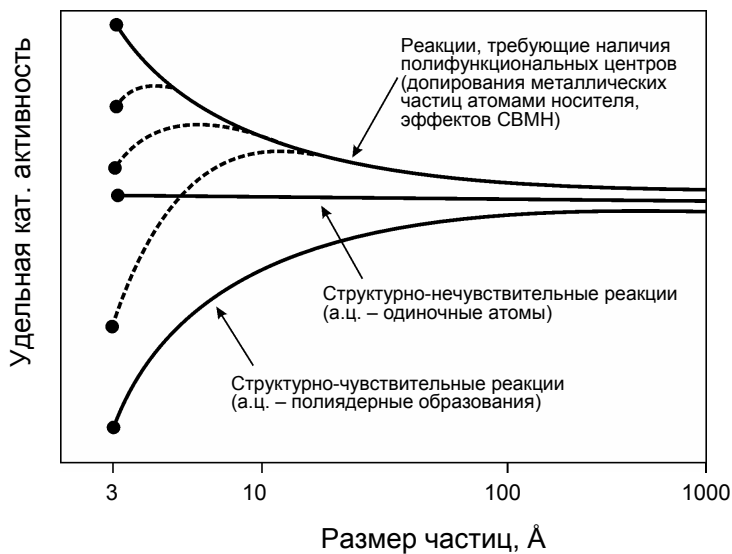
Образование специфических активных центров на границе раздела металл-носитель и увеличение активности в гидрировании полярных связей



Увеличение каталитической активности в гидрогенолизе C-C связи в неопентане в результате образования электронодефицитных наночастиц в цеолитном катализаторе Pd/Y



Влияние размера частиц нанесенного металла на удельную каталитическую активность



Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление нанесенных катализаторов
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- **Риформинг, бифункциональный катализ**
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Каталитические процессы: Риформинг

Цель: получение высокооктановых топлив и(или) ароматических углеводородов и водорода

Октановые числа

н-бутан	113
н-пентан	62
н-гексан	19
н-гептан	0
н-октан	-19
2,3-диметилпентан	89
2,2,3-триметилбутан	113
метилциклопентан	107
циклогексан	110
метилциклогексан	104
этилциклогексан	43
бензол	99
толуол	124
1,2,3-триметилбензол	171

о.ч. прямогонного
бензина <50
(15-75 прямоцепных
углеводородов)

Катализаторы риформинга:

- | | | |
|------------------|---|---------------------------------|
| – до 1950 г.: | Cr_2O_3 , MoO_4 на Al_2O_3 | } Бифункциональные катализаторы |
| – 50-70-е годы: | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | |
| – после 1970 г.: | $(\text{Pt}+\text{M})/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{M}=\text{Re}, \text{Ir}, \text{Sn}$ | |

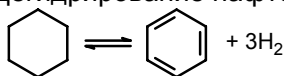
Влияние состава катализатора на
активность в дегидрирование циклогексана

	<i>ммоль $\text{C}_6\text{H}_6/\text{г}$ $\text{Kt}\cdot\text{с}$</i>
34% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5
10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	3
5%Ni / Al_2O_3	320
1%Rh / Al_2O_3	890
0.5%Pt / Al_2O_3	1400-4000

Реакции риформинга

36

Дегидрирование нафтенов в ароматику



быстр.

металл

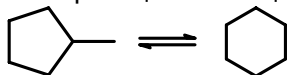
Дегидрирование парафинов в олефины



быстр.

металл

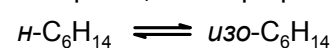
Изомеризация алкилциклопентанов



быстр.

металл +
носитель

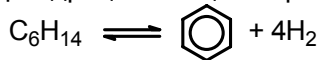
Изомеризация *n*-парафинов в *изо*парафины



быстр.

металл
металл +
носитель

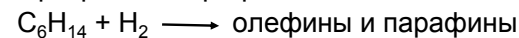
Дегидроциклизация парафинов в ароматику



медл.

металл
металл +
носитель

Гидрокрекинг парафинов

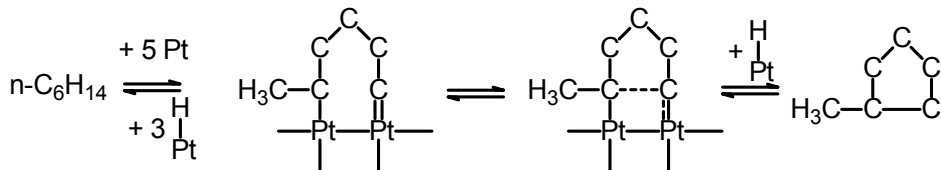


самая
медл.

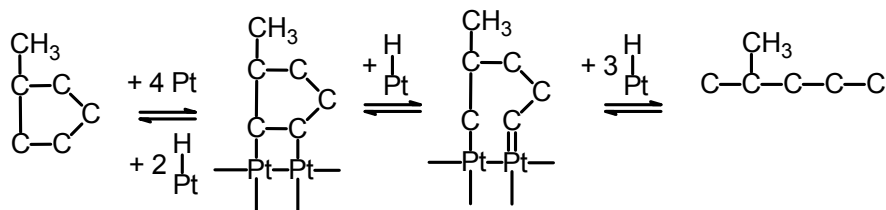
металл +
носитель

Циклизация и изомеризация н-гексана на металлическом компоненте катализатора риформинга

первичная реакция - циклизация



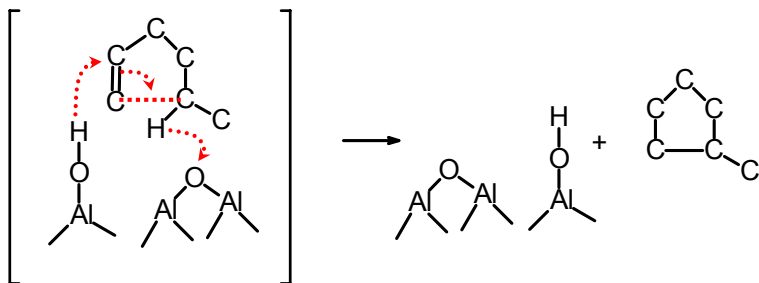
вторичная реакция - изомеризация



Циклизация гексена на кислотном компоненте катализатора риформинга

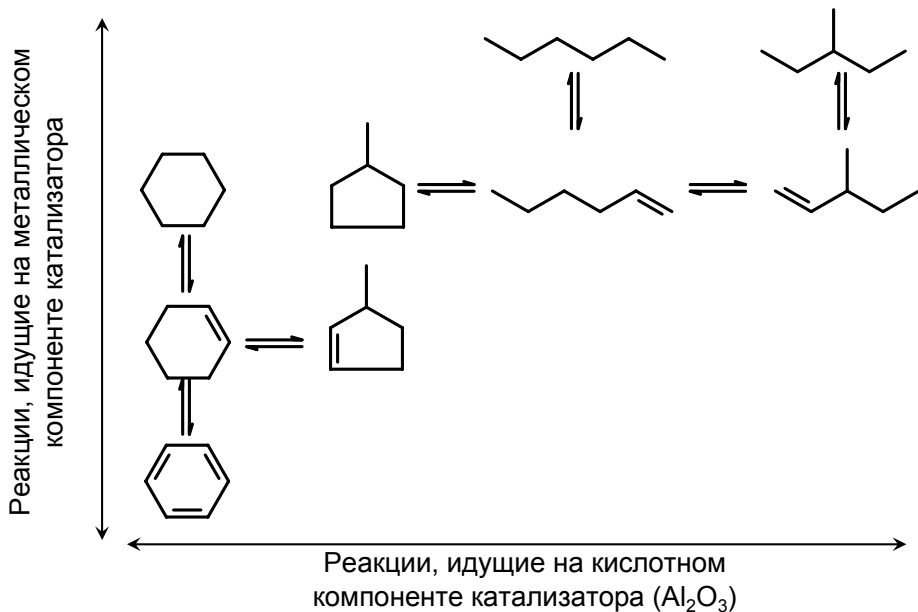
Согласованная реакция на паре кислотно-основных центров:

- (1) протонирование C=C связи
- (2) образование C-C связи
- (3) отрыв протона



Кислотность —ОН групп может быть повышена хлорированием или фторированием поверхности !

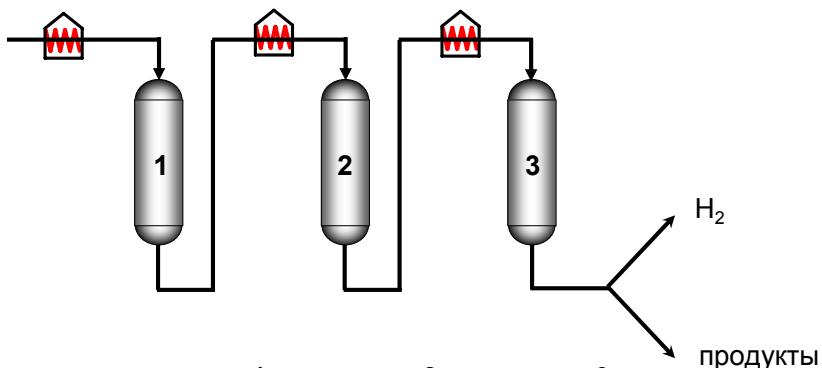
Последовательность реакций C₆ на бифункциональном катализаторе риформинга³⁹ катализаторе риформинга



Риформинг, условия процесса

- **Давление**
 - 30-50 атм: высокая скорость гидрокрекинга, низкая конверсия в ароматические углеводороды, низкий выход H_2 , низкая скорость дезактивации
 - 8-20 атм: высокий выход ароматических углеводородов, низкий выход продуктов крекинга, высокий выход H_2 , быстрая дезактивация.
- **Температура**
 - 460-520°C, обычно 480-500°C. Повышение температуры по мере дезактивации катализатора.
- **Объемная скорость:** 1-2 час⁻¹
- **H_2 : углеводороды = 5 - 8**
- **Необходимое содержание S в сырье <1 ppm (0,0001%)**

Риформинг, технологическое оформление процесса



	1	2	3
$T_{\text{входа}}, ^\circ\text{C}$	502	502	502
$T_{\text{выхода}}, ^\circ\text{C}$	433	471	496
Окт. число	65,5	79,5	90,0
Реакции	дегидрирование дегидро- изомеризация	те же + гидрокрекинг дегидро- циклизация	гидрокрекинг дегидро- циклизация

Нанесенные металлические катализаторы

- Зачем нужны нанесенные катализаторы, дисперсность
- Носители
- Приготовление нанесенных катализаторов
- Форма кристаллитов металла
- Влияние дисперсности на активность. Структурная чувствительность реакций
- Влияние носителя на каталитические свойства
- Риформинг, бифункциональный катализ
- Другие примеры реакций с участием водорода – гидрирование жиров, гидрирование бензола

Гидрирование на поверхности переходных металлов

Гидрирование жиров – подсолнечное, оливковое, льняное, хлопковое, соевое. Глицериды – сложные эфиры глицерина и ненасыщенных жирных кислот C_{18}

Олеиновая $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

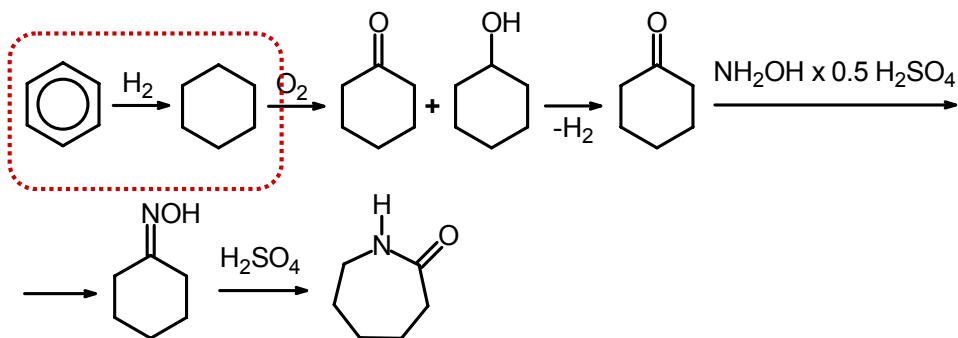
Линолевая $CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH_2)_2-(CH_2)_7-COOH$

Линоленовая $C_2H_5-(CH=CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$

Автоклав с мешалкой, Ni/Al_2O_3 ,
скелетный Ni Ренея

Продукт	Температура, °C	Давление, МПа
Пищевые жиры	120-200	0.1 – 0.5
Технический жир	190-250	1.5 – 2.0
Стеарин, воск	125	0.3-0.4

Гидрирование бензола в циклогексан



$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 250-320°C, 0.5 – 3.5 МПа в паровой фазе

$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni-Cr, 130-220°C, 1.5 МПа в жидкой фазе