

### **Дәріс 3.** Гетерогендік катализатордың тасымалдағыштары.

Тасымалдағыштардың классификациясы. Катализатор тасымалдағыштарының рөлі және оған қойылатын талаптар, негізгі синтетикалық және табиғи тасымалдағыштардың физикалық-химиялық қасиеттері. Алюминий оксидтері, алюминий оксидінің "активті" бетінің химиясы, гидроксидтер мен алюминий оксидтерінің фазалық ауысуы,  $Al_2O_3$  негізіндегі тасымалдағыштарды алу (дәстүрлі және өнеркәсіптік технологиялар, Байер процесі).

Химияда катализатор тасымалдағышы-бұл әдетте катализаторда метал отырғызылғаннан кейінде бетінің үлкен ауданы бар қатты материал. Гетерогенді катализаторлардың белсенділігі негізінен материалдың қол жетімді бетінде болатын атомдарға ықпал етеді. Сондықтан катализатордың бетінің нақты ауданын барынша арттыру үшін көп күш жұмсалады. Беткі аймақты ұлғайтудың танымал әдістерінің бірі катализаторды тасымалдағышы бетіне таратуды қамтиды. Ғылыми зерттеулер дамыған сайын катализаторлардағы тасымалдаушының рөлі туралы идеялар біртіндеп өзгерді. Бастапқыда, 20 ғасырдың 40-жылдарының басына дейін, тасымалдаушылар инертті субстрат ретінде қарастырылды және оларды қолдану екі негізгі себепке байланысты болды:

1. Қымбат элементтерден тұратын белсенді компоненттің жоғары дисперсті күйін құру.
2. Бастапқы белсенді компоненттің беріктігімен салыстырғанда жоғары механикалық беріктігі бар түйіршікті катализаторды алу.

Жылдар өте келе тасымалдағыштың рөлін түсіну айтарлықтай кеңейе түсті. Тасымалдағыш пен белсенді компонент арасында химиялық қосылыстар пайда болғанға дейін өте күрделі өзара әрекеттесу болуы мүмкін екендігі анықталды. Осы себепті, кейбір зерттеушілер тіпті тасымалдағышты каталитикалық белсенді бөлік ретінде қарастыруға болады және қажет деп санайды.

#### **Тасымалдағыштарға қойылатын талаптар**

1. Тасымалдағыш каталитикалық реакция кезінде инертті болуы керек және пайда болуы селективтіліктің төмендеуіне әкелетін жанама реакцияларды тездетпеуі керек.

2. Тасымалдағыш белсенді компонентке инертті болуы керек, яғни онымен белсенді емес қосылыстар түзбеуі керек.

3. Инерттіліктің талабы тасымалдағыштың промоторлық және өзгерту функцияларын көрсету мүмкіндігін немесе тіпті қажеттілігін жоққа шығармайды.

4. Тасымалдағыштың қажетті механикалық қасиеттерге ие болуы керек, оны катализатордың жұмыс жағдайларымен анықталады.

5. Тасымалдағыш каталитикалық процесс жағдайында жоғары термиялық тұрақтылыққа ие болуы керек.

6. Тасымалдағыш меншікті бетінің оңтайлы мәніне ие болуы керек.

7. Тасымалдағыш оңтайлы кеуекті құрылымға ие болуы керек.

8. Белгілі бір реактор үшін катализатор қабатының оңтайлы гидродинамикалық сипаттамаларын қамтамасыз ету үшін тасымалдағыш белгілі бір геометриялық пішінге ие болуы керек.

9. өте маңызды талап - тасымалдағышты қолдану кезеңдерінде белсенді компоненттің прекурсорымен әрекеттесу үшін беттік функционалдық топтардың белгілі бір жиынтығы болуы керек.

### Негізгі синтетикалық тасымалдаушылар

- **Оксидтер**  
SiO<sub>2</sub> (силикагель), (γ-,η-,α-) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (рутил, анатаз), ZrO<sub>2</sub>, MgO
- **Күрделі оксидтер (шпинельдер, цеолиттер және т.б.)**
- **Тұздар, карбидтер— BaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SiC, WC**
- **Металдар мен қорытпалар**
- **Көміртекті материалдар**
- **Полимерлер (полистирол, полиамид және т.б.)**
- **Блокты тасымалдаушылар, шыны талшықтар, мембраналар**
- **Композициялық материалдар (керамика, көміртекті-минералды композиттер және т.б.)**

### Тасымалдағыш ретінде пайдаланылатын табиғи минералдар

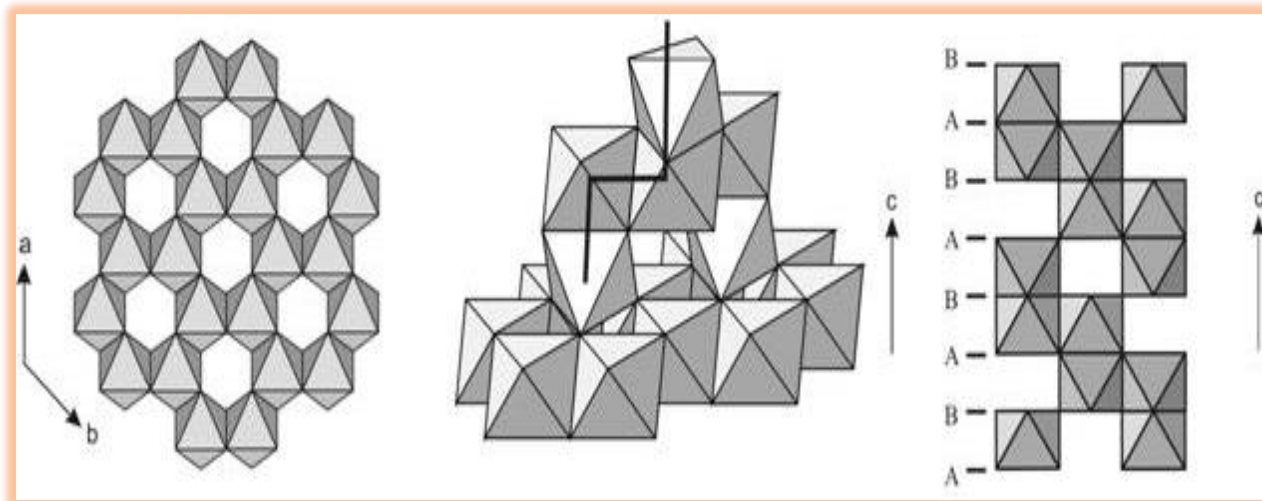
- **Кизельгур (диатомит), пемза**
- **Асбест**
- **Глиналар**
- **Графит**

#### Алюминий оксидтері

Алюминий оксиді жақсы тасымалдаушының барлық қасиеттеріне ие және тасымалдаушыны таңдау және пайдалану кезінде туындайтын көптеген мәселелерді оның мысалында қарастыруға болады.

Алюминий оксиді, бұл оның тасымалдаушы ретінде кеңінен қолданылуын да, оның бетінде тұндырылған белсенді компоненттің түзілу ерекшеліктерін де анықтайды.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> құрылымын O<sup>2-</sup> түрінде көрсетуге болады, онда октаэдрлік бос орындардың  $\frac{2}{3}$  бөлігін Al<sup>3+</sup> катиондары алып жатыр, ал бос октаэдрлердің таралуы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тригональды симметриясын анықтайды (1-сурет).



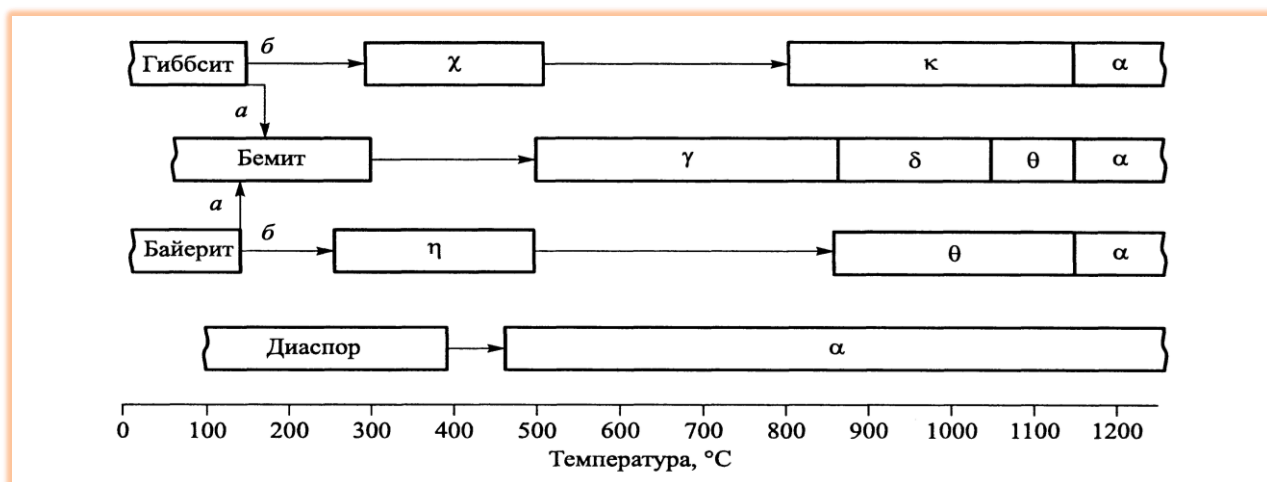
*Амфотерлік.* Ол катализаторды дайындаудың әртүрлі кезеңдерінде көрінуі мүмкін. Сіндіру сатысында ортаның рН-ына байланысты алюминий оксидінің бетіне не аниондар, не катиондар адсорбциялануы мүмкін. Термиялық өңдеу сатысында оксид болған кезде амфотерлік пайда болады. Алюминий негіздермен немесе негіздік оксидтермен әрекеттеседі, мысалы, магний оксидімен, түзуші шпинельмен немесе қышқылдармен - фторсиликатпен әрекеттесіп, топаз түзеді.

Тасымалдаушы үшін екінші құнды сапа алюминий оксидінің *жоғары балқу температурасы* болып табылады. Бұл параметрге сәйкес ол төмен балқу температурасы бар қолданылатын белсенді компоненттің ұсақ дисперсті бөлшектерін тұрақтандыруға қабілетті отқа төзімді оксидтерге жатады.

Алюминий оксиді алюминий гидроксидін сусыздандыру арқылы алынады, ол дайындау кезінде көлемді гельдер түзе алады. Бұл көп жағдайда жоғары дамыған беті, жоғары кеуектілігі және салыстырмалы түрде төмен көлемді тығыздығы бар алюминий тотығын өндіруге ықпал етеді. Гидрогельмен салыстырғанда одан да төмен тығыздық пен жоғары кеуектілікті сусыз ортада алкогель арқылы алюминий оксидін синтездеу арқылы алуға болады.

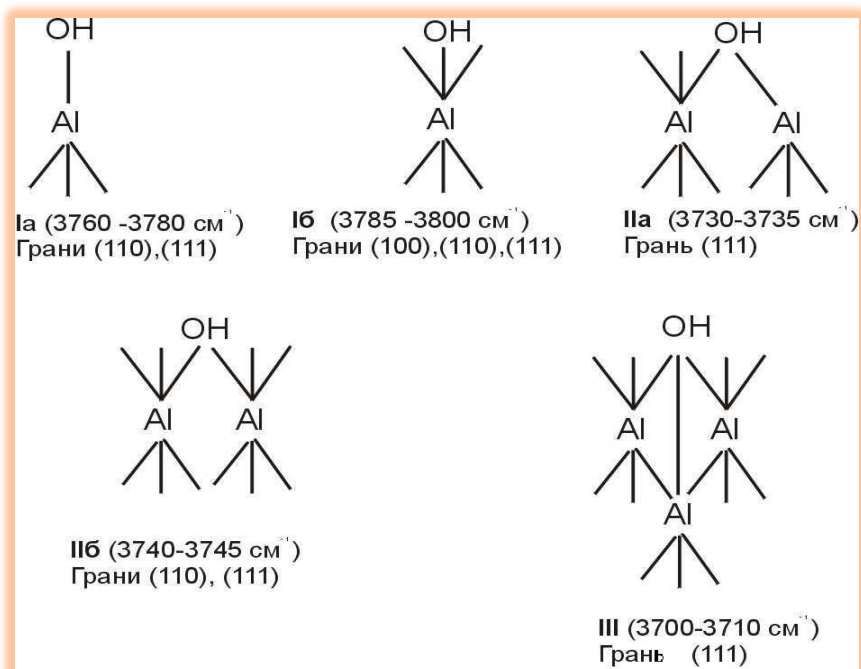
Алюминий гидроксидінің оңай гель түзу қабілетіне байланысты алюминий оксидін түзуде көбінесе әртүрлі пішіндегі түйіршіктерге экструзиямен қалыптау және сфералық бөлшектерге сұйық қалыптау қолданылады. Осыған байланысты алюминий оксиді бірегей емес, бірақ басқа оксидтер мен гидроксидтерге қарағанда қалыптау үшін қолайлы.

Дегенмен, алюминий оксидінің ең керемет ерекшелігі - оның модификацияларының әртүрлілігі және олардың арасында өте кең температура диапазонында фазалық түрленулердің болуы. Глиноземнің алты негізгі өтпелі фазасы бар, олар әріптермен белгіленеді:  $\theta$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\delta$  және бір тұрақты түрі –  $\alpha$  (корунд). Сонымен қатар, алынған оксидтің табиғаты күйдірілген бастапқы гидроксидтің табиғатына, сондай-ақ күйдіру жағдайларына бір мәнді тәуелді екенін ерекше атап өткен жөн. Алюминий гидроксидтері мен оксидтерінің фазалық ауысу схемасы төменде көрсетілді.



### Алюминий оксидінің беттік химиясы

Алюминий оксидінің ИҚ спектрлерінде, дара гидроксил топтарының әртүрлі түрлеріне сәйкес келетін бірнеше сіңіру жолақтары бар. Бұл топтар бетіндегі оттегі иондарының әртүрлі санымен үйлестірілген алюминий иондарымен байланысты. 500 °С жоғары температурада күйдірілген алюминий оксидінің маңызды қасиеті - күшті Льюис қышқылдығы бар координативті қанықпаған алюминий иондарының бетінде болуы. Бронстед қышқылдығы бар беттік топтардың түзілуімен су бұл орталықтарда қатты адсорбцияланады.



2- сурет. Алюминий оксидінің бетіндегі ОН топтарының конфигурациясы

Алюминий оксидінің бетін модельдеу жұмыстары біраз әдебиетте бірнеше рет келтірілді. Кристаллиттер бетінде төменгі индекстері бар беттердің қоспасы - шпинель торының беттері (111), (100) және (110) бар деген болжамға

негізделген ең танымал модельдің біреуіне ғана тоқталайық. Алюминий оксидінің әртүрлі түрлері үшін беттердің әрбір түрінің салыстырмалы мазмұны әртүрлі болуы мүмкін деп болжанады. ОН топтарының және алюминийдің - тетраэдрлік, октаэдрлік немесе олардың комбинациясы - координациясына сәйкес ОН топтарының бес түрлі түрі ажыратылады, олар схемалық түрде 2-суретте көрсетілген.

### Алюминий оксидін алу әдістері.

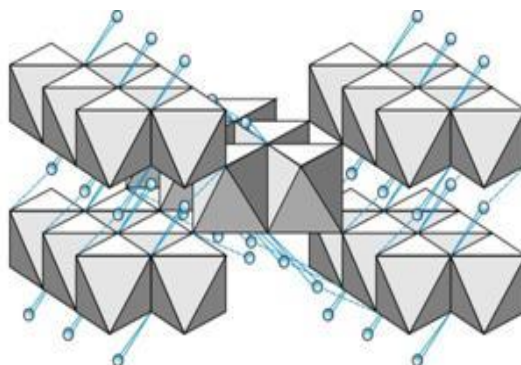
Алынған алюминий оксидінің табиғаты бастапқы алюминий гидроксидінің табиғатымен анықталатындықтан, алюминий оксидінің белгілі бір түрін алу процесі ең алдымен тиісті гидроксиді алу үшін азаяды. Алюминий гидроксидтері мен алюминий оксидтерін таза күйінде алу өте қиын міндет екенін атап өткен жөн.

Химиялық құрамы бойынша алюминий гидроксидтері екі топқа бөлінеді:

1) жалпы формуласы  $Al(OH)_3$  гидроксидтер;

2) формуласы  $AlO(OH)$ -ға жақын метагидроксидтер.

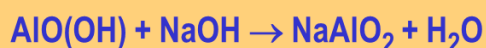
$Al(OH)_3$  формуласы үш түрлі кристалдық пішінді сипаттайды - гиббсит немесе гидрагиллит, баерит және нордстрандит. Олардың кристалды құрылымында олар қабатты қосылыстар класына жатады. Бұл қосылыстардың құрылымын оттегі атомдарының екі қабаты (немесе ОН -топтары), А және В псевдо-тығыз алтыбұрышты қаптаманы құрайтынын ескерсек, елестетуге болады.



Алюминий оксидін өндірудің барлық әдістерінің негізі гиббсит болып табылатын Байер процесі болып табылады.

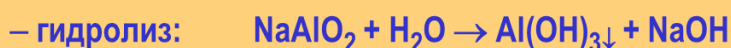
#### **Байер Процесі**

##### **1. Бокситті сілтіде еріту**



##### **2. Ерімейтін қоспаларды бөлу**

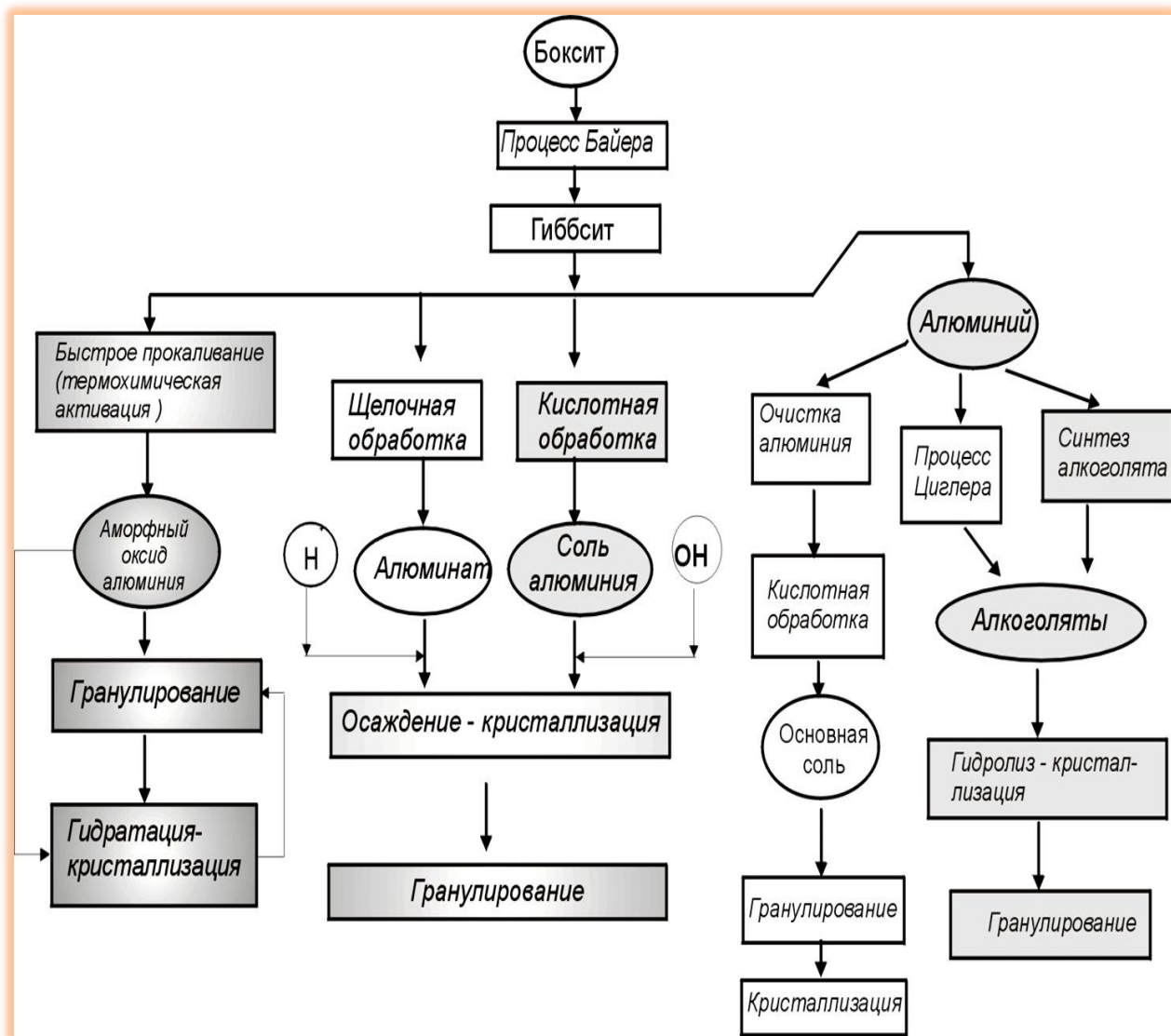
##### **3. Гиббситтің (гидрагиллит) тұнуы**





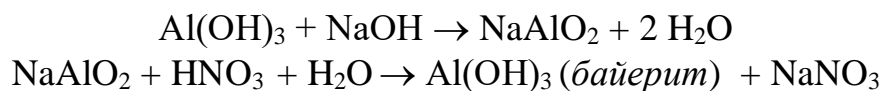
Үшінші кезеңде алынған өнімді алюминий оксидінің "белсенді" формаларын дайындауда тікелей қолдануға болмайды, өйткені қалыпты жағдайда кальцийлеу кезінде алюминий оксидінің белсенді емес фазасы алынады. Сонымен қатар, гиббситтің құрамына кейбір қоспалар кіреді: 0.2% Na<sub>2</sub>O (по ~0.02% SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Алюминий оксидінің белсенді формаларын алу үшін гиббситті өңдеудің әртүрлі әдістері бар. Алюминий оксидін алудың төрт негізгі процесі бар, олар реакциялардың сипатына қарай ерекшеленеді.



### I. қайта отырғызу әдістері.

Бұл әдістерде гиббситті не сілтіде, не қышқылда ерітеді, содан кейін гидроксидті арнайы таңдалған шарттарда қайтадан тұндырады, баерит немесе псевдобемит алады. Еріту ортасына байланысты алюминий гидроксидін алу технологиясы сәйкесінше алуминат және нитрат болып бөлінеді. Негізгі реакциялары төмендегідей:





**II. Золь-гель әдісі.** Соңғы кезде алюминий оксидін алу үшін золь-гель деп аталатын әдістер жиі қолданылуда. Шикізат ретінде қайтадан гиббситті пайдалана отырып, электролиттік әдіспен алынған металл алюминийді пайдалануға негізделген.

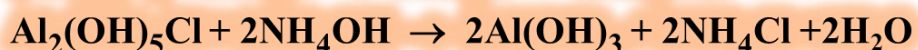
### **UOP Процесі**

**1. Металлдық Al-дан  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  негізгі тұзының синтезі:**



**2.  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  ерітіндісін гексаметилентетраминмен араластыру**

**3. Алюминий гидроксидін ыстық майға дымқыл қалыптау**



#### **Әдебиеттер:**

1. Пахомов Н.И. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск, Изд. СО РАН, -2011. - 262с.
2. Колесинков И.М. Катализ и производство катализаторов. –М: Изд. "Техника". -2004. -400 с.
3. Synthesis of Solid Catalysts. / Ed. K.P. de Jong. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, - 2009.