

Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе

Ю.М.Родионов, Е.М.Слюсаренко, В.В.Лунин

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений*

111123 Москва, шоссе Энтузиастов, 38, факс (095) 273–1323

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–0171*

Рассмотрены основные принципы, особенности, преимущества и недостатки применения алкоксотехнологии для получения оксидных гетерогенных катализаторов и носителей.

Библиография — 292 ссылки.

Оглавление

I. Введение	865
II. Механизмы перехода алкоксидов в оксиды	865
III. Основные направления, достоинства и недостатки применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе	867
IV. Регулирование химического и фазового состава оксидных систем	869
V. Получение покрытий и тонких пленок	870
VI. Использование алкоксидов для получения носителей и катализаторов	872
VII. Достижения алкоксотехнологии в производстве материалов, близких по строению к носителям и катализаторам	875
VIII. Заключение	876

I. Введение

Традиционные технологии приготовления оксидных неорганических материалов, в том числе носителей и гетерогенных катализаторов, основанные на использовании в качестве предшественников солей неорганических кислот, оксидов и гидроксидов, в значительной мере исчерпали свои возможности. Вероятность того, что на их основе может быть совершен качественный скачок в развитии этой области и значительно улучшены характеристики материалов, крайне мала. Одним из перспективных подходов к преодолению многих недостатков традиционной технологии, к созданию новых и улучшению качества уже известных материалов является применение в качестве исходных веществ (предшественников, прекурсоров) алкоксидов различных химических элементов (алкоголятов металлов и алкильных эфиров ортокислот). Такой метод получил название алкоксотехнологии. За рубежом алкоксотехнология, являющаяся одним из вариантов золь-гель технологии, позволила начать производство ряда

прогрессивных материалов для микроэлектронной, оптико-волоконной, аэрокосмической и других областей техники.^{1–3} Количество публикаций на эту тему в мире исчисляется тысячами, но в отечественной научной и патентной литературе они единичны и либо носят чисто академический характер, либо касаются простых вариантов алкоксотехнологии, связанных с использованием только алкоксидов кремния или их смесей с неорганическими солями. Такая ситуация приводит к недооценке возможностей использования алкоксотехнологии в гетерогенном катализе. Между тем уже с самого начала было очевидно, что наиболее перспективным направлением ее практического применения является приготовление катализаторов и носителей для них.⁴

Обзорные работы^{5–11}, касающиеся применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе, малодоступны и ограничены рассмотрением узкого круга проблем. Цель данного обзора — обобщить наиболее важные достижения в области алкоксотехнологии (преимущественно за последнее десятилетие), а также оценить потенциальные возможности ее использования для получения оксидных катализаторов и носителей.

II. Механизмы перехода алкоксидов в оксиды

Переход алкоксидов в оксиды осуществляется в процессах термической и термоокислительной деструкции, гидролиза, взаимодействия с ОН-группами поверхности и гидроксидами.

При синтезе оксидных порошков распылительным пирролизом в инертной среде, при химическом парофазном осаждении покрытий, а также при получении покрытий и объемных материалов из растворов алкоксидов или продук-

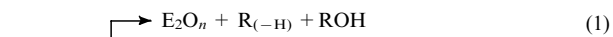
Ю.М.Родионов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГНЦ химии и технологии элементоорганических соединений. Телефон 273–6369. Область научных интересов: элементоорганические соединения, гетерогенный катализ.

Е.М.Слюсаренко. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ. Область научных интересов: композиты, материаловедение, химия твердого тела.

В.В.Лунин. Доктор химических наук, декан Химического факультета МГУ. Область научных интересов: поверхностные явления, гетерогенный катализ.

Дата поступления 12 марта 1996 г.

тов их частичного гидролиза происходит термическое разложение алкоксидов. Схема этого процесса, предложенная Тищенко еще в прошлом веке,¹² может быть изображена следующим образом:

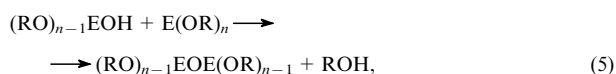
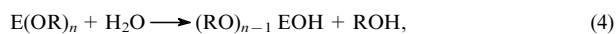


Символом Е здесь обозначен основополагающий элемент. Состав органических продуктов термодеструкции (эфиры ROR, алкены $\text{R}_{(-n)}$, алканы RH, альдегиды $\text{R}'\text{CHO}$ и спирты ROH) определяется главным образом природой алкильного радикала и химического элемента, а также температурой процесса. Например, оксиды щелочноземельных металлов способны дегидратировать эфиры, и разложение их алкоксидов протекает преимущественно по направлению (2). По направлению (1) легче всего разлагаются алкоксиды со вторичными и третичными алкильными радикалами (так как при этом облегчается гетеролитическая диссоциация связи R–O и отщепление протона от карбокатиона).¹³ Для каталитических целей желательно использовать алкоксиды высших спиртов, так как в этом случае образующиеся оксиды обладают наиболее развитой пористой структурой. Продуктом терморазложения алкоксидов чаще всего являются нестехиометрические оксиды E_2O_{n-x} , и это обстоятельство может быть целенаправленно использовано для получения ряда катализаторов. Режим терморазложения подбирают таким образом, чтобы некоторые каталитически активные вещества выделялись не в оксидной, а в металлической форме (восстановление осуществляют органические продукты термодеструкции). Такой механизм может быть реализован и в смеси алкоксида (предшественник пористого носителя) и терморазлагающейся соли (предшественник металла-катализатора).

Терморазложение алкоксидов для получения катализаторов и адсорбентов обычно проводят в режиме термоокисления в присутствии O_2 . Наряду с реакциями (1)–(3) происходит окисление алкильных групп алкоксида и органических продуктов деструкции. Образующиеся соединения могут взаимодействовать с алкоксидом. Выделяющаяся при термоокислении вода гидролизует алкоксид, разложение которого вследствие этого резко ускоряется и приобретает цепной характер.

Определяющее влияние на протекание термоокислительной деструкции оказывает не только конечная температура процесса, но и скорость ее повышения, что связано со спеканием при высоких температурах элементоксанового скелета, уменьшением поверхности окисления и затруднением диффузии кислорода и летучих продуктов. И хотя все это приводит к резкому падению скорости разложения алкоксидов, однако на практике учитывается не всегда.

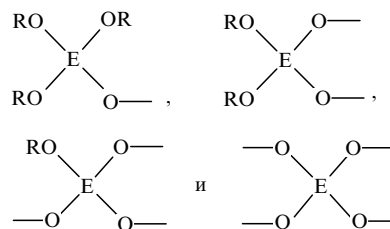
Чаще всего превращение алкоксидов в оксиды осуществляют с помощью гидролиза, при котором имеют место следующие реакции:^{14, 15}



Гидролиз (реакция (4)) большинства алкоксидов протекает с высокой скоростью, и общая скорость гидролиза определяется не кинетическими, а диффузионными факторами. Для завершения конденсации с выделением ROH или H_2O (реакции (5) и (6)) обычно требуется повышенная температура и/или присутствие кислотных или основных катали-

заторов. Димеры, образующиеся при конденсации, вступают в дальнейшие реакции с H_2O и алкоксигидроксидами. Состав и строение конечных продуктов гидролиза (гидрополиконденсации) зависит главным образом от природы химического элемента и алкильной группы, pH реакционной среды, соотношения алкоксида и воды.

Если вода добавлена в количестве, теоретически недостаточном для полного удаления RO-групп по реакциям (4)–(6), например, менее 2 молей H_2O на 1 моль алкоксида четырехвалентного элемента, то образуются алкоксиэлементоксановые полимеры (олигомеры) различного строения. В состав цепи такого полимера входят следующие звенья:



Подбирая условия реакции, можно регулировать соотношение и способы сочленения таких звеньев и синтезировать полиалкоксиэлементоксаны преимущественно линейного или разветвленного строения, что позволяет управлять пористой структурой образующихся при их разложении оксидов.

Если гидролиз алкоксидов протекает в избытке H_2O , то в зависимости от природы элемента образуются оксиды E_2O_n , гидроксиды E(OH)_n или оксигидроксиды $\text{EO}_x(\text{OH})_{n-2x}$, которые содержат остаточные RO-группы. Это связано с обратимостью реакций и образованием трехмерных элементоксановых скелетов со стерически «замороженными» RO-группами, не способными к дальнейшему гидролизу или конденсации с OH-группами.

Полный гидролиз проводят чаще всего в водно-спиртовых средах с 10–20-кратным избытком H_2O (по отношению к теоретическому количеству). Продукты гидролиза выделяются на первой стадии в виде частиц нанометрового размера, так что реакционная смесь остается оптически прозрачной. Такой раствор, называемый золей, можно стабилизировать особыми добавками и использовать при нанесении каталитических покрытий и как связующее для носителей. Часто для получения золь из легко гидролизующихся алкоксидов Al, Ti или Zr используют частично хелатированные алкоксиды, например $\text{Ti(OR)}_2(\text{асас})_2$, так как это обеспечивает более спокойное протекание гидролиза (без выделения порошков или гелеобразования) и стабилизацию образующегося золя.

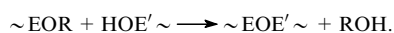
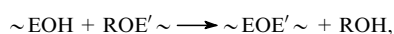
Если золь не стабилизирован, то при его старении изменяются форма и размер первичных частиц, которые постепенно объединяются в различные ассоциаты. Золь теряет текучесть и переходит в гель. Переход золь–гель можно регулировать путем подбора растворителя, катализатора и изменения температуры. Важно, что этот процесс достаточно управляем и в нем, в отличие от процесса получения золя из неорганических солей, отсутствует трудоемкая операция отмывки от посторонних ионов и достигается повышенная чистота продуктов. Хотя, например, носители SiO_2 , полученные из силикатов натрия, дешевле полученных из этилсиликатов, в них даже после длительной промывки сохраняется до 1% Na_2O ,¹⁶ что снижает их термостабильность и мешает проведению ряда каталитических процессов.

Воду и органические растворители удаляют из гелей высушиванием на воздухе при различных температурах или обработкой в автоклаве при температурах и давлениях выше критических для удаляемого растворителя (суперкритические или гиперкритические условия). При этом получают соответственно ксерогели и аэрогели. Удельная поверхность ($S_{уд}$) и объем пор аэрогелей в несколько раз выше, чем

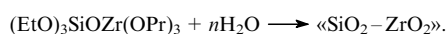
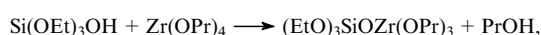
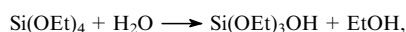
ксерогелей, но последние дешевле и потому находят более широкое применение. При высушивании ксерогелей из-за разницы капиллярного натяжения в порах разного диаметра происходит растрескивание и разрушение крупных образцов, что, однако, не препятствует их применению, так как обычно ксерогели используют лишь в качестве исходных материалов для получения различных форм катализаторов и носителей (с помощью дробления, формования со связующим, спекания). В последние годы разработаны способы высушивания гелей в обычных условиях без растрескивания.¹⁷ Для этого в гидролизуемые растворы вводят химические добавки например, формамид, которые контролируют высушивание.

В большинстве случаев для получения носителя или катализатора с оптимальным сочетанием свойств недостаточно только одного оксида. В гетерогенном катализе часто используют смешанные оксиды. При использовании алкоксотехнологии их получают совместным гидролизом двух и более алкоксидов или гидролизом алкоксида в присутствии неорганических соединений с последующим высушиванием и частичным спеканием. Главной проблемой при гидролизе смеси алкоксидов является генерирование смешанных элементоксановых фрагментов $E-O-E'$, которое обеспечивает однородность системы на атомарном (молекулярном) уровне и в конечном счете позволяет резко снижать температуры кристаллизации и спекания или, наоборот, повышать температуры нежелательных фазовых переходов.

Гомогенность распределения компонентов, в том числе и небольших модифицирующих добавок, является главным достоинством алкоксотехнологии. Так, в системе $SiCl_4-TiCl_4$ при осаждении образуется микрогетерогенная смесь SiO_2 и TiO_2 ,¹⁸ тогда как при совместном гидролизе $Si(OR)_4$ и $Ti(OR)_4$ — гомогенный титаносиликагель.¹⁹ Подщелачивание водных растворов солей Al и Mg не обеспечивает образование смешанных гидроксидов и оксигидроксидов с гомогенным распределением металлов из-за различия в величинах pH их осаждения.²⁰ В то время как при растворении алкоксидов в органических растворителях происходит комплексообразование и формируется алкоксосоль $Mg[Al(OR)_4]_2$, при частичном гидролизе генерируются фрагменты $Al-O-Mg$. Гомогенность сохраняется и при последующем переходе к оксигидроксидам и оксидам.²¹ Смешанные фрагменты $E-O-E'$ образуются в основном при конденсации RO- и OH-групп, находящихся при различных элементах:

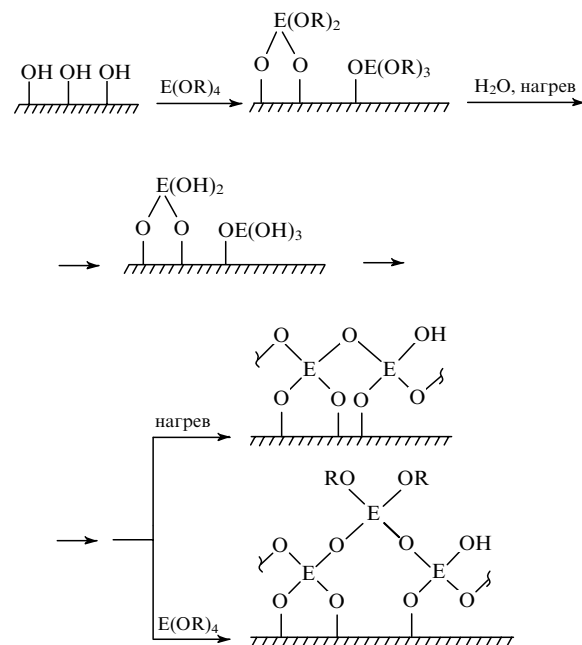


Следует отметить, что скорости гидролиза и конденсации алкоксидов существенно различаются. Это усложняет задачу достижения атомарной гомогенности (при простом добавлении воды к раствору смеси алкоксидов образуется чаще всего гетерогенная смесь оксидных и/или оксигидроксидных частиц нанометрового размера). Разработан ряд способов решения этой проблемы: медленный гидролиз влагой воздуха, подбор RO-групп, применение заранее синтезированных смешанных алкоксидов, введение металлоорганических катализаторов, предварительный частичный гидролиз одного из алкоксидов. Последний способ получил наибольшее признание.^{22–24} Так, при производстве высокопористых носителей « SiO_2-ZrO_2 » сначала подвергают частичному гидролизу $Si(OEt)_4$, затем добавляют $Zr(OPr)_4$, после чего проводят окончательный гидролиз:²⁵



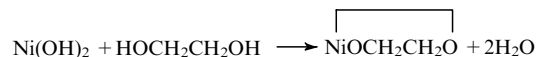
Высокая химическая активность RO-групп алкоксидов проявляется и при контакте алкоксидов с OH-группами поверхностей и гидроксидов. Это обстоятельство успешно

применяют при модифицировании поверхностей катализаторов и носителей. Последовательность протекающих при этом реакций и строение пленок (монослойной либо двухслойной в начальной стадии ее формирования), которые образуются при обработке гидроксильной поверхности алкоксидом четырехвалентного элемента, можно представить следующим образом:



Аналогичное модифицирование поверхности может быть осуществлено с использованием безводных галогенидов, которые являются практически единственной альтернативой алкоксидам. Но это не дает каких-либо существенных преимуществ, тогда как недостатки подобного способа (к которым можно отнести трудности при хранении и использовании продукта и выделение в процессе гидролиза галогеноводородов) достаточно значительны.

Большой интерес представляют процессы, в которых предшественниками оксидных носителей и катализаторов являются неорганические соединения, при этом образуются алкоксиды или генерируются фрагменты $R-O-E$. В основе таких процессов лежат известные реакции образования алкоксидов из гидроксильных соединений, с одной стороны, и оксидов, гидроксидов и солей летучих кислот (уксусной, угольной, азотной), с другой.^{26,27} Например, при синтезе катализатора $Ni-SiO_2$ алкоксид (гликолят) получали непосредственно в реакционной смеси:²⁸



До последнего времени целенаправленному синтезу алкоксидов из дешевых неорганических соединений непосредственно в процессе получения носителей и катализаторов, т.е. реализации цепочки превращений неорганическое соединение $\longrightarrow$ алкоксид $\longrightarrow$ оксид в рамках алкоксотехнологии, уделяли мало внимания.

III. Основные направления, достоинства и недостатки применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе

Описанные выше химические свойства алкоксидов и продуктов их гидролиза, а также механизм их превращения в оксиды обеспечивают алкоксотехнологии следующие важные преимущества:

— высокую чистоту конечных продуктов (алкоксиды достаточно легко очищаются от других элементов уже на стадии синтеза или при перегонке, для получения порошков не требуется стадия помола, на которой в продукт могут быть внесены загрязнения);

— структурную и химическую однородность многокомпонентных смесей;

— значительное снижение температур фазообразования и спекания;

— простоту нанесения покрытий, обладающих регулируемой пористостью и толщиной, на носители любой формы;

— возможность синтеза новых кристаллических и аморфных соединений, приготовление которых традиционными методами затруднено или невозможно;

— высокое качество заготовок, получаемых при использовании гидролизатов алкоксидов в качестве связующих для объемных изделий;

— возможность получения продуктов в виде волокон и микросфер;

— экологическую чистоту процессов.

В современной химической технологии экологические преимущества приобретают особое значение. Во-первых, при использовании алкоксидов не возникает проблемы очистки сточных вод. Во-вторых, выделяющиеся при переходе алкоксидов в оксиды спирты и органические соединения можно достаточно легко улавливать, использовать повторно или дожигать до CO_2 . Это существенно проще, чем нейтрализовать оксиды азота и серы, а также галогеноводороды, которые часто содержатся в отходящих газах при синтезе катализаторов из неорганических предшественников.

К числу основных недостатков алкоксотехнологии относятся:

— применение в качестве растворителей органических соединений;

— значительные усадки, возникающие при получении плотных материалов;

— более высокая стоимость алкоксидов по сравнению с неорганическими соединениями.

Работа с органическими соединениями (растворителями, спиртами и продуктами разложения) требует применения взрывобезопасной аппаратуры. Однако это не является существенным препятствием для использования алкоксотехнологии в катализе, поскольку производство катализаторов вообще отличается высоким технологическим уровнем. Аналогичные проблемы возникают (разрешаются) и при работе с аммиаком, аммонийными солями, ацетатами.

Известно, что на изготовлении плотных крупногабаритных керамических материалов негативно сказывается сильная усадка при спекании.²⁹ В гетерогенном катализе алкоксиды и их гидролизаты чаще всего применяют для нанесения тонких покрытий или в качестве связующих при получении объемных носителей и катализаторов. В этих случаях проблема усадки не столь существенна, тем более что термообработку проводят при таких температурах, когда протекает лишь частичное спекание генерируемого из алкоксидов оксидного скелета и обеспечивается оптимальное соотношение между пористостью и прочностью (пористость резко снижает прочность оксидных материалов).

Повышенная в сравнении с неорганическими соединениями стоимость алкоксидов является, несомненно, важнейшим недостатком алкоксотехнологии. Тем не менее как в России, так и за рубежом алкоксиды кремния широко используют при литье металлов по выплавляемым моделям. Мировые цены на алкоксиды Si, Ti и Al сравнимы и составляют соответственно около 3, 5 и 3 долл. США за 1 кг.³⁰ Причины ориентации зарубежных исследователей и практиков в области золь-гель процесса на его алкоксидный вариант в отечественной литературе не обсуждаются,³¹ поэтому предложения об использовании более дешевых неорганиче-

ских предшественников недостаточно убедительны. Показательно, что за рубежом считается экономически оправданным использование для получения ряда оксидных материалов не только алкоксидов, но даже ацетилацетонатов,^{32, 33} стоимость которых в десятки раз выше.

В данном обзоре рассматривается применение наряду со смешанными алкоксиацетилацетонатами $\text{E(OR)}_x(\text{acac})_{n-x}$ ацетилацетонатов E(acac)_n , так как последние представляют собой особый вид алкоксидов с внутримолекулярной координационной связью и системой сопряжения, образующейся с участием ацетилацетона в енольной форме.

Более реальным препятствием для внедрения алкоксотехнологии в России является не столько высокая стоимость, сколько отсутствие широкого промышленного производства алкоксидов Al и Zr, которые наряду с алкоксидами Si и Ti являются основными реагентами в алкоксотехнологии. Сейчас налаживают их производство, однако для этого используют электрохимический способ,³⁴ который отличается от общепринятых в мировой практике промышленных способов синтеза алкоксидов.³⁵

На рис. 1 схематично представлены основные направления использования алкоксидов в технологии синтеза гетерогенных катализаторов. В полном объеме эта схема относится к алкоксидам Si, Al и Ti. Иногда оксид, образующийся из одного алкоксида, каталитически неактивен или недостаточно активен. Такой оксид может выполнять функции носителя или неорганического связующего, а активные компоненты могут быть введены в него, например, в ходе или после проведения совместного гидролиза.

Существует несколько путей синтеза гетерогенных катализаторов, включающих следующие операции: I и II — полный гидролиз и высушивание, III — гидролиз, сопровождаемый введением наполнителя и формованием, IV — частичный гидролиз; V — обработка носителя алкоксидом из жидкой или газовой фазы; VI — полный гидролиз со стабилизацией золя; VII — диспергирование; VIII — введение неорганических связующих (в том числе через алкоксиды) и формование; IX — получение раствора, введение наполнителя и формование; X — обработка носителя раствором полимера; XI — введение связующих и формование (получение волокнистых и порошковых носителей). Заключительной операцией направлений I, III, V и VIII–XI является термообработка. Конкретные способы реализации отдельных вариантов этой общей схемы будут рассмотрены ниже.



Рис. 1. Основные направления получения полупродуктов и каталитических материалов из алкоксидов каталитически активных элементов.

IV. Регулирование химического и фазового состава оксидных систем

Чистота алкоксидов, однородность распределения компонентов в их согидролизатах, повышенная реакционная способность оксидов, образующихся после удаления органической составляющей, благоприятствуют направленному регулированию химического и фазового состава катализаторных материалов и, следовательно, оказывают определяющее влияние на их характеристики.³⁶

Одним из наиболее распространенных носителей, а также катализатором или сокатализатором многих реакций является пористый γ - Al_2O_3 . При его получении приходится решать целый ряд задач: формирования и стабилизации развитой поверхности, достижения определенных кислотно-основных характеристик, замедления (сдвига в сторону более высоких температур) модификационного перехода $\gamma \rightarrow \alpha$. Последняя проблема имеет особенно важное значение при осуществлении высокотемпературного катализа, так как переход $\gamma \rightarrow \alpha$ сопровождается ростом размера зерен и повышением плотности носителей и катализаторов, что приводит к резкому снижению их удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и падению прочности, вплоть до разрушения. Применение алкоксотехнологии позволило достичь существенных успехов во всех этих направлениях. Так, γ - Al_2O_3 , полученный из алкоксида, отличается повышенной термостабильностью:^{37,38} после термообработки при 800°C удельная поверхность алкоксидного и нитратного γ - Al_2O_3 составляет соответственно 150 и 50 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Термостабильность γ - Al_2O_3 существенно повышает при введении добавок некоторых элементов на стадии гидролиза $\text{Al}(\text{OR})_3$:³⁹ удельная поверхность γ - Al_2O_3 без добавок и с добавками 4% ThO_2 , ZrO_2 или SiO_2 после выдерживания в течение 24 ч при 1000°C составила 80, 99, 88 и 150 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно, а образцы, содержащие 7% SiO_2 , после термообработки в течение 30, 100 и 400 ч при 1100°C обладали $S_{\text{уд}}$ соответственно 116, 98,4 и 84,9 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Повышение термостабильности обусловлено равномерным распределением добавок в глиноземной матрице, что затрудняет переход низкотемпературных модификаций глинозема в термостабильную α -форму и сдвигает его в область более высоких температур.

Более высокой, чем γ - Al_2O_3 , способностью сохранять развитую удельную поверхность при температурах выше 900°C обладают гекса-, ундека- и додекаалюминаты щелочно- и редкоземельных металлов, синтез которых удобнее всего проводить с использованием алкоксидов или смесей алкоксидов с ацетилацетонатами и гидроксидами.^{40–44} Так, гексаалюминат бария, полученный традиционным твердофазным синтезом из BaCO_3 и Al_2O_3 , после термообработки при 1300°C имел $S_{\text{уд}} = 6,3$, а полученный алкоксидным методом 20,2 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁴²).

Интересно сравнить алкоксидный метод с другими методами получения алюминатов. Например, традиционный способ получения гексаалюминатов в качестве носителей для катализаторов дожигания включает следующие основные технологические операции: сплавление Al_2O_3 , B_2O_3 и оксидов щелочно-земельных металлов при температурах выше 1500°C, выдерживание при 750–850°C, дробление, выщелачивание кислотами (например, уксусной), промывку и высушивание.⁴⁵ Этот процесс отличается высокой энергоемкостью, трудоемкостью и порождает ряд экологических проблем. При использовании алкоксотехнологии к алкоксидам просто добавляют воду, отделяют порошки и подвергают их термообработке (до 900°C). Такое упрощение технологии в сочетании с повышенной термостойкостью получаемых продуктов дает основание считать алкоксидный метод экономически более приемлемым способом получения алюминатных носителей для высокотемпературных катализаторов.⁴³ Все эти преимущества перекрывают недо-

статки, связанные с повышенной стоимостью алкоксидных предшественников.

Применение алкоксотехнологии позволяет регулировать степень гомогенности распределения компонентов в многокомпонентных системах. Так, в зависимости от условий совместного гидролиза $\text{Al}(\text{OR})_3$ и $\text{Si}(\text{OR})_4$ порошки муллитового состава ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) после нагревания при 1500°C могли иметь удельную поверхность либо 6,8, либо 38 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁴⁶). При этом степень гомогенности первых не достигала атомарного уровня (нанокompозит), а вторых — соответствовала атомарному или близкому к нему уровню распределения компонентов. В последнем случае микрокристаллы муллита образовывались при температурах 900–1000°C, при этом в системе отсутствовала алюмосиликатная стеклофаза, через которую в основном и осуществлялась перекристаллизация, сопровождаемая снижением $S_{\text{уд}}$.

Повышенной термостабильностью обладает также алкоксидная алюмомagneзиевая шпинель — перспективный химически инертный носитель.⁴⁷ Его удельная поверхность при 1100°C составляет 30 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.⁴⁷

В зависимости от условий разложения алкоксида (действие воды или влаги воздуха, терморазложение) образуются порошки γ - Al_2O_3 с различной кислотностью, которая влияет на их каталитические свойства.⁴⁸ Так, при дегидратации EtOH на одном из таких порошков выходы C_2H_4 и Et_2O составили 73 и 8% соответственно при конверсии 82%, а на γ - Al_2O_3 , полученном из неорганических предшественников, 2,6 и 10% соответственно.

Модифицирование химического состава поверхности γ - Al_2O_3 путем обработки ее $\text{Si}(\text{OR})_4$ с последующим нанесением Pd или Pt позволило получить термостабильный катализатор, способный обеспечить беспламенное горение углеводородов и благодаря этому уменьшить выделение CO и NO_x при каталитическом сжигании.⁴⁹

В Японии разрабатывается специальная программа получения искусственных глин, целью которой является повышение качества и достижение стабильности и воспроизводимости свойств перспективных керамических материалов.⁵⁰ Такие глины применяются, например, в производстве керамических сотовых носителей для нейтрализаторов двигателей внутреннего сгорания. Исследуется возможность применения алкоксидов в качестве предшественников оксидов, что не удивительно, так как Япония является лидером в области внедрения алкоксотехнологии. Обработка природных глин алкоксидами позволяет получать вторичные глины с увеличенными межслоевыми расстояниями и большой удельной поверхностью,⁵¹ что обеспечивает создание сравнительно дешевой термостойкой и прочной керамики.

Исследования, проведенные фирмой «Nissan Motor» и Национальной химической лабораторией Японии, показали, что из $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в зависимости от строения добавляемого низкомолекулярного полиэфира после гидролиза и термообработки могут быть получены анатаз или рутил.⁵² Это имеет важное значение, так как различные модификации TiO_2 существенно отличаются друг от друга по каталитическим свойствам. Например, при селективном каталитическом восстановлении NO_x предпочтителен анатаз. Изучено также терморазложение $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на поверхностях, модифицированных органическими соединениями, например, этиленгликолем.⁵³ Как отмечалось выше, в таких системах при нагревании генерируются фрагменты ROE. В зависимости от строения модификатора получают покрытия, имеющие состав Fe_2O_3 , со структурой шпинели или корунда.

В работе⁵⁴ было изучено влияние условий реакции на строение и свойства порошков TiO_2 , получаемых терморазложением $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ и $\text{TiO}(\text{асас})_2$ при 200–300°C. Из последнего в присутствии этиленгликоля образовывался рутил, а в присутствии толуола — анатаз с $S_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, причем удельная поверхность не уменьшалась при нагревании до 550°C.

Активными катализаторами и перспективными носителями являются смешанные кристаллические оксиды со структурой перовскита.^{55, 56} Каталитическая активность ряда перовскитов сравнима с активностью благородных металлов. Включение благородных металлов в решетку перовскита повышает химическую и температурную устойчивость смешанных катализаторов и препятствует улетучиванию благородных металлов в виде оксидов, например, Ru_2O_3 или RuO_3 . Основным препятствием для широкого внедрения катализаторов со структурой перовскита является высокая температура синтеза ($\sim 900^\circ\text{C}$). Это крайне затрудняет их получение методом пропитки. В то же самое время твердофазный синтез с последующим диспергированием не обеспечивает формирования достаточно развитой поверхности. Даже на таком инертном носителе как MgAl_2O_4 из смеси нитратов Cu , Co и La образуются лишь незначительные количества смешанного перовскита, в основном же при их реакции с подложкой генерируются шпинели.⁵⁷ Оптимальной подложкой для синтеза перовскита мог бы служить ZrO_2 , но этот носитель дорог, обладает низкой $S_{\text{уд}}$ поэтому он не нашел широкого применения.

В последние годы разработаны низкотемпературные способы синтеза перовскитов при пониженных температурах ($400\text{--}700^\circ\text{C}$) с использованием алкоксотехнологии.^{58, 59} Следует ожидать, что это придаст новый импульс использованию перовскитов в гетерогенном катализе. Это особенно актуально для России, где для очистки отходящих газов в основном применяют хромосодержащие катализаторы или катализаторы на основе благородных металлов.^{56, 60} Следует отметить, что за рубежом производство первых сокращается из-за повышенной биологической активности соединений Cr(VI) ,⁶¹ а последних из-за дороговизны.

Одним из важнейших достоинств алкоксотехнологии является возможность получения новых кристаллических и аморфных фаз, синтез которых традиционными методами затруднен или невозможен. Это обусловлено главным образом необходимостью проведения твердофазного синтеза при высоких температурах,⁶² а в таких условиях невозможно образование фаз, устойчивых в низкотемпературной области. Кроме того, при твердофазном синтезе крайне трудно обеспечить гомогенность многокомпонентных систем, особенно в случае введения небольших добавок. При использовании же алкоксотехнологии атомарная (молекулярная) гомогенность достигается уже на стадии гидролиза, а термообработка приводит в основном к уплотнению оксидного скелета. В результате снижается температура образования кристаллических фаз, и исключается явление ликвации — гетерогенного разделения в расплавах стекол (при получении аморфных оксидов). Конечно, переход от теоретического рассмотрения возможности применения алкоксотехнологии к ее практической реализации требует немалых усилий. Тем не менее в этом направлении достигнуты значительные успехи: полученные считавшиеся ранее метастабильными титанаты бария с соотношением $\text{BaO}:\text{TiO}_2$, равным 1:2 и 1:5,⁶³ ранее неизвестное соединение $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$,⁶⁴ пленки LiNbO_3 ⁶⁵ и другие материалы. И если сведений о применении новых кристаллических соединений, полученных с использованием алкоксотехнологии, в гетерогенном катализе пока нет, то сведения о применении новых аморфных материалов (например, при производстве пористых стекол состава $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с повышенным содержанием ZrO_2)²⁵ уже имеются.

V. Получение покрытий и тонких пленок

При проведении многих каталитических реакций, особенно во внешнедиффузионной области, чаще всего используют катализаторы, полученные нанесением растворов каталитически активных соединений на высокопористый носитель с последующей термообработкой. В качестве подложки используют также носитель с развитой поверхностью (пер-

вичный носитель), обработанные растворами или суспензиями, из которых при термообработке получают высокопористые покрытия (вторичный носитель). В этих случаях для введения каталитически активных элементов традиционно используют водные растворы терморазлагающихся неорганических солей — наиболее дешевых и доступных соединений. Однако терморазложение неорганических солей обычно сопровождается выделением агрессивных и токсичных газов, кроме того, наиболее часто применяемые нитраты взрывоопасны. Главным же недостатком такой технологии является кристаллизация неорганических солей при испарении воды, что, в конечном счете, исключает возможность получения равномерного покрытия (образуется «островковое» оксидное покрытие), снижает $S_{\text{уд}}$ и повышает расход каталитически активных элементов.

В многокомпонентных системах положение усугубляется протеканием раздельной (дробной) кристаллизации, так как вероятность изоморфизма или образования комплексных солей мала. В результате при термообработке образуется микрогетерогенная смесь оксидов, гомогенизация которой с формированием смешанного кристаллического оксида заданного строения требует повышенной температуры, а это приводит к спеканию, сопровождаемому снижением $S_{\text{уд}}$, образованием с участием носителя малоактивных фаз и изменением соотношения компонентов.

Применение алкоксотехнологии позволяет достаточно легко преодолеть эти недостатки традиционной технологии. Основными достоинствами алкоксотехнологии являются: способность продуктов гидролиза алкоксидов образовывать пленки и обеспечение гомогенности на стадии гидролиза. В результате гидролизом алкоксидов образуются преимущественно линейные или разветвленные полимеры, а также оксидные или оксигидроксидные частички контролируемого размера. Последние формируются либо сразу в виде золя, либо (после пептизации) в виде гелей и порошков. Растворы гидролизатов, нанесенные на подложки методами погружения, пропитки или распыления, образуют равномерные органо-неорганические покрытия. После высушивания и умеренной термообработки при температурах $400\text{--}800^\circ\text{C}$, обеспечивающих удаление органической составляющей и частичное спекание покрытий при сохранении их высокой пористости, такие покрытия переходят в оксидные. Их строение условно изображено на рис. 2.

Покрытия типа I характеризуются невысокой открытой пористостью и не имеют особого значения в катализе, однако могут быть использованы в качестве оксидной связки, спекающейся при низкой температуре, например, при получении керамических сотовых носителей. Как носители и катализаторы применяются оксидные покрытия (пленки) типов II–IV, обладающие высокой открытой пористостью и большой контактной поверхностью. Строение оксидов, образующихся из полученных в различных условиях гидролизатов алкоксидов, детально рассмотрено в работах^{66, 67}.

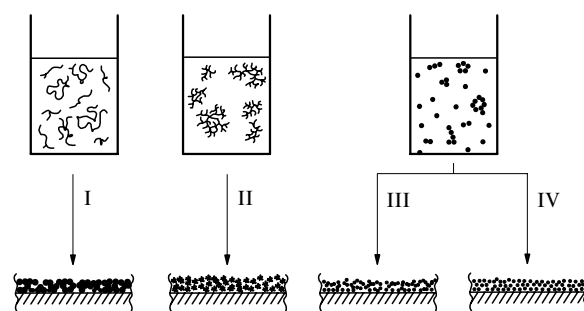


Рис. 2. Строение оксидных покрытий, образующихся из различных алкоксовых гидролизатов.

Для нанесения покрытий можно использовать либо непосредственно жидкие алкоксиды, либо растворы жидких и твердых алкоксидов в органических растворителях с последующим гидролизом влагой воздуха и/или термообработкой. Однако такая методика не нашла широкого применения, поскольку регулировать строение оксидного покрытия значительной толщины (> 0.1 мкм) достаточно трудно. Удобнее наносить моно- и многослойные покрытия из разбавленных растворов алкоксидов. Свойства таких покрытий, особенно монослойных, из-за их аномального строения (искажения валентных углов, изменения длин связей и электронного состояния атомов) существенно отличаются от свойств объемных материалов, что особенно важно для катализа. Например, Fe_2O_3 , находящийся в поверхностном слое, нанесенном из $\text{Fe}(\text{acac})_3$ на TiO_2 , обладает более низкой активностью при окислении CO , чем объемный Fe_2O_3 .⁶⁸ Это объясняется тем, что такое монослойное покрытие (из-за взаимодействия с подложкой) по своей химической природе ближе не к Fe_2O_3 , а к силикату железа.

Однако значительно чаще монослойные покрытия проявляют более высокую каталитическую активность, чем многослойные. Так, на монослойном катализаторе $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, полученном из $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, дегидратация EtOH в C_2H_4 протекает на 99–100%, тогда как на аналогичном пропиточном катализаторе наряду с C_2H_4 образуются значительные количества Et_2O .⁶⁹ Скорость этерификации AcOH с EtOH на таком монослойном катализаторе в 20 раз больше, чем на массивном Nb_2O_5 .⁷⁰ При нанесении на него Pt или Ni , в отличие от нанесения тех же металлов на «чистый» Nb_2O_5 , эффект сильного взаимодействия металл–носитель не проявляется. Дисперсность меди в монослойном катализаторе Cu/SiO_2 , полученном нанесением из раствора $\text{Cu}(\text{acac})_2$, не изменяется даже после проведения 10 окислительно-восстановительных циклов, тогда как в многослойном катализаторе она ниже уже сразу после получения и особенно значительно падает после проведения пяти таких циклов.⁷¹

Поверхностные монослои, полученные нанесением $\text{Nb}(\text{OR})_5$ или его смеси с $\text{Al}(\text{OR})_3$, не подвергаются кристаллизации с образованием Nb_2O_5 или ниобатов Al даже после нагревания при 900°C .⁷²

Важное практическое значение приобрели покрытия из V_2O_5 , для нанесения которых можно использовать алкоксиды^{73–80} или ацетилацетонаты ванадия и ванадила.^{81–87} Их применяют для селективного каталитического восстановления NO_x в отходящих газах. Монослойные катализаторы, содержащие 2–4% V_2O_5 , сравнимы по активности в этой реакции с катализаторами, полученными пропиткой носителя растворами NH_4VO_3 или осаждением из растворов $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, которые содержат 20–24% V_2O_5 .⁸⁶ Таким образом, активность алкоксидного катализатора, отнесенная к единице массы V_2O_5 , почти в 10 раз выше активности традиционного катализатора, полученного из неорганических предшественников.

При низкой степени покрытия носителей SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 или ZrO_2 пленками V_2O_5 , полученными из $\text{VO}(\text{OR})_3$, на поверхности образуются ванадатные формы, которые содержат одну терминальную связь $\text{V}-\text{O}$ и три мостиковые связи VO –носитель.⁷⁵ Ванадийоксидные катализаторы для восстановления NO_x предложено получать пропиткой сотовых носителей растворами частично гидролизованных смесей на основе алкоксидов, например, смеси $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{VO}(\text{OBu})_3$ и WCl_6 .⁸⁰

Для получения катализаторов $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$,^{88–90} $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,⁹¹ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,^{92–95} TiO_2 /носитель,⁹⁶ SiO_2 /алюмосиликат⁹⁷ и $\text{BPO}_4/\text{SiO}_2$ ⁹⁸ был использован метод химического парофазного осаждения (ХПФО) алкоксидов $\text{B}(\text{OEt})_3$, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{P}(\text{OMe})_3$ и $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Нанесенные катализаторы, полученные из алкоксидов методом ХПФО, обладают повышенной активностью: так, оксид бора равномерно распределяется по поверхности носителя даже при его содержании

выше 30% (при обычном пропиточном нанесении в этом случае образуются крупные кристаллы B_2O_3).^{89,90} Это способствует высокой активности и селективности (95–96%) катализатора в реакции перегруппировки оксима циклогексанола в капролактамы. Алкоксидный катализатор $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, обладающий более низкой $S_{\text{уд}}$, чем аналогичный по составу промышленный катализатор (177 и $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно), сравним с последним по каталитической активности в реакции крекинга крезолов. По-видимому, это связано с тем, что он содержит больше кислотных центров.⁹² Закрепление первого слоя при нанесении SiO_2 из $\text{Si}(\text{OEt})_4$ на Al_2O_3 осуществляется в результате взаимодействия между группами HOAl и EtOSi с образованием фрагментов $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$. В атмосфере азота остаточные группы EtO не разлагаются, а в присутствии кислорода они окисляются с выделением ацетальдегида и регенерацией OH -групп.⁹³

Формирование оксидных каталитических покрытий из алкоксидов методом ХПФО изучено также в работах^{99–108}. Диоксид кремния, получаемый из $\text{Si}(\text{OEt})_4$, покрывает только внешнюю поверхность цеолитов. Это изменяет размеры входных пор при сохранении внутренней структуры цеолитов и резко повышает избирательность последних в отношении объемного размера реагирующих молекул, о чем свидетельствуют, например, результаты исследования крекинга изомеров октана.¹⁰¹ Покрытия в виде SiO_2 , нанесенные из паровой фазы, проявляют высокую химическую активность даже на таком инертном носителе, как ZrO_2 . При 550°C они частично коалесцируют с образованием кластеров и частично растворяются в носителе.¹⁰⁷

Близок к ХПФО метод нанесения покрытий путем обработки носителя алкоксидом в условиях терморазложения. Этим способом был получен катализатор $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹⁰⁹ Полагают, что осаждение протекает через взаимодействие групп EtO в $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с кислотными центрами Льюиса на поверхности Al_2O_3 . Однако такое объяснение нельзя распространить на образование второго и последующих слоев (общий привес SiO_2 достигает 20%).

Сравнительное изучение нескольких пропиточных катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показало,¹¹⁰ что из PdCl_2 и $\text{Pd}(\text{acac})_2$ образуются высокодисперсные частицы Pd , которые при восстановлении переходят в тонкодисперсную металлическую фазу, тогда как при разложении $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ формируются крупные частицы.

Алкоксиды Al , Ta и Ti были использованы для модифицирования поверхностей пористых носителей перед нанесением на них каталитически активных металлов.^{111–113} Это позволило при сравнительно небольшом увеличении удельной поверхности образцов (например, со $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ у исходного до $120 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ у модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) резко увеличить их активность и получить эффективные катализаторы для ряда реакций. Так, на модифицированном катализаторе $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ конверсия монооксида углерода в реакции его метанирования составила 99% при селективности 100%, тогда как на обычном катализаторе $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ она равнялась 62% при селективности 99%. Аналогичный подход был использован для получения активных катализаторов гидрирования $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{стекло-сферы}$ ^{114,115} и для нанесения покрытий Al_2O_3 на высокопористые носители SiO_2 .¹¹⁶ Важно отметить, что такой способ позволяет достичь существенного каталитического эффекта при небольшом расходе алкоксидов.

Для нейтрализации влажных выхлопных газов был разработан модифицированный медьцеолитный катализатор, получаемый ионным обменом с последующей обработкой раствором $\text{Ti}(\text{OMe})_4$.¹¹⁷ Различные добавки неодинаково влияют на модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 13.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) растворами $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ или $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в гексане.¹¹⁸ Наилучшие покрытия с $S_{\text{уд}}$ до $29.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ образуются в присутствии EtOH , PrOH и Pr^iOH , в то время как добавки поверхностно-активных веществ оказывают негативное воздействие.

Запатентован процесс закрепления на сотовых керамических носителях вторичных носителей γ - Al_2O_3 , которые формируются из золь, полученных гидролизом $\text{Al}(\text{OR})_3$ и пептизацией образующихся гелей.¹¹⁹ Недостатком традиционной технологии закрепления вторичных носителей из суспензий является скопление частичек γ - Al_2O_3 в углах каналов сотового носителя, что снижает эффективность катализатора и повышает его аэродинамическое сопротивление. Предложенный способ лишен этого недостатка. Кроме того, для достижения $S_{\text{уд}} = 25 - 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ достаточно 14.7% Al_2O_3 , а не 33%, как при суспензионном покрытии.

Разработан процесс нанесения глиноземных покрытий на алюминат бария.¹²⁰ Для использования в автомобильных нейтрализаторах предназначен катализатор, получаемый из солей Pt и смеси $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ и $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$. Смесь алкоксидов подвергают совместному гидролизу, наносят на сотовый носитель, высушивают и выдерживают при 500°C. Конверсия CO на этом катализаторе достигает 94% при 250°C и снижается до 81% после эксплуатации в течение 1000 ч при 800°C (для обычного катализатора соответствующие значения составляют 88 и 75%).¹²¹

VI. Использование алкоксидов для получения носителей и катализаторов

В исследованиях^{6, 41, 122–144} по использованию алкоксидов для получения носителей и катализаторов и изучению их физико-химических и каталитических свойств основное внимание уделялось методу химического смешения. На примере, смесей алкоксидов Si и Al с хлоридами Al, Ru и Cu показано, что процесс должен состоять из четырех стадий:

- 1) образования комплексов алкоксидов и хлоридов с органическими полидентантными лигандами;
- 2) гидролиза с образованием золя и геля;
- 3) высушивания и диспергирования;
- 4) спекания и восстановления в токе водорода (при использовании солей Cu и Ru).

Введение полидентантных лигандов, таких как алифатические диолы и низкомолекулярные полиэфиры, позволяет контролировать ход гидролиза и поликонденсации (лиганды благодаря координации с RO-группами алкоксида или их замещению снижают скорость этих реакций), обеспечивает связывание ионов металла с элементоксановыми цепями, регулирует форму и размер пор, а также величину $S_{\text{уд}}$. Так, в случае гидролиза $\text{Al}(\text{OR})_3$ в присутствии полиэфира $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ при $n = 2$ в получаемом γ - Al_2O_3 преобладали микропоры со средним диаметром 10 нм, а при $n = 3$ или 4 наблюдалось широкое распределение пор по размерам (от 10 до более 100 нм).¹³² При совместном гидролизе $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{Al}(\text{OR})_3$ в присутствии этиленгликоля, 2-метилпентан-1,2-диола или гексан-1,6-диола были получены алюмосиликаты (3.3% Al_2O_3) со средним диаметром пор 0.55–0.65 нм.¹⁴⁰ Определяющее влияние на величину удельной поверхности таких алюмосиликатов оказывает строение вводимого диола (табл. 1).

Сравнение гомогенности распределения компонентов было выполнено на образцах $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных различными способами: спеканием порошков TiO_2 и Al_2O_3 , осаждением смесей оксигидроксидов из водных растворов солей аммиака или мочевиной, химическим смешением.¹⁴⁰

В последнем случае после прокаливании в течение 5 ч при 550°C не было отмечено кристаллизации TiO_2 . Образец оставался рентгеноаморфным, что подтверждает высокую степень гомогенности, достигаемую при использовании метода химического смешения. В ряде случаев это имеет важное практическое значение.

Синтезированные катализаторы испытывали в реакции частичного гидрирования бензола, алкилирования нафталина и конверсии метанола. Данные о частичном гидрировании бензола до циклогексана на катализаторах Ru–SiO₂ и

Таблица 1. Влияние природы лиганда на удельную поверхность носителей состава 3.3% $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, полученных из алкоксидов методом химического смешения.¹⁴¹

Лиганд	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Этан-1,2-диол	399
Пропан-1,2-диол	170
Бутан-2,3-диол	179
2-Метилпропан-1,2-диол	308
Бутан-1,2-диол	315
Пинакон	319
Пентан-1,2-диол	483
Пропан-1,3-диол	210
Бутан-1,3-диол	222
2-Метилбутан-1,3-диол	545
2-Метилпентан-2,4-диол	486
Бутан-1,4-диол	5
Пентан-1,5-диол	365
Гексан-1,6-диол	595
Декан-1,10-диол	734
Додекан-1,12-диол	637

Ru– Al_2O_3 , полученных методом химического смешения, и на пропиточных катализаторах, взятых для сравнения, приведены в табл.2.

Химическое смешение было использовано также при изучении влияния добавок оксидов металлов (10%) на $S_{\text{уд}}$ глинозема.⁴¹ Введение SrO, BaO, La_2O_3 и ZrO_2 подавляло спекание Al_2O_3 при температурах 1000–1200°C. После прогрева смеси BaO– Al_2O_3 в течение 100 ч при 1000°C сохранялась высокая удельная поверхность глинозема $139 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а после 3-часового прогрева при 1200°C $S_{\text{уд}}$ снижалась до $96 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Добавки CaO, MgO и CeO_2 ускоряли спекание и понижали $S_{\text{уд}}$ глинозема.

Метод химического смешения применялся также в работах^{145–151}. На примере реакции селективного восстановления NO_x было показано, что смешанные катализаторы состава $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ обладают повышенной каталитической активностью по сравнению с пропиточными катализаторами.¹⁴⁹

Средний размер частиц Rh в катализаторе Rh/SiO₂, синтезированным с использованием систем $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 - \text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, повышался с 1 до 5.6 нм при увеличении содержания Rh от 0.34 до 6.89%. Активность этого катализатора в реакции разложения PrOH резко возрастала при размерах частиц 1–2 нм, когда доля атомов металла, находящихся в углах и на ребрах микрокристалли-

Таблица 2. Частичное гидрирование бензола до циклогексана на различных рутениевых катализаторах.¹³⁴

Метод получения	Лиганд	Состав катализатора	Конверсия бензола, %	Выход циклогексана, мол. %
Химическое смешение (ТЭОС– AlCl_3)	Этиленгликоль	2%Ru–SiO ₂	86.8	27.0
	Этиленгликоль	(2%Ru + 0.2%Cu) SiO ₂	83.3	31.4
	Пинакон	(2%Ru + 0.2%Cu) SiO ₂	42.7	14.2
	Гексиленгликоль	(2%Ru + 0.2%Cu) Al_2O_3	53.1	24.5
Пропитка	»	2%Ru–SiO ₂	64.3	8.6
	»	2%Ru– Al_2O_3	54.5	5.3

Примечание. Температура реакции — 453 К, давление H_2 — 7 МПа, отношение бензол : вода — 1.6 : 1.

тов была наибольшей.¹⁵¹ Аналогичная зависимость селективности гидрирования пропионового альдегида от размеров частиц Ni наблюдалась на катализаторе Ni/SiO₂, в котором при повышении содержания Ni от 2 до 26% размер частиц металла возрастал с 4 до 12 нм.¹⁵⁰ Методом ИК-спектроскопии было показано, что частицы металла удерживаются на подложке за счет образования связи Ni–O–Si. Размер частиц Co в катализаторе Co/TiO₂ увеличивался от 10 до 40 нм по мере роста температуры восстановления до 600°C, но при температуре ~700°C, когда происходит переход анатаз → рутил, он вновь уменьшался до 10–15 нм.¹⁴⁷ Эффект редиспергирования, характерный только для катализаторов, полученных химическим смешением, но не для пропиточных катализаторов, обусловлен, по видимому, сильным взаимодействием металл–носитель.

Выше рассматривались катализаторные порошки, полученные в результате реализации цепи превращений алкок-сид → ксерогель → порошок (см. рис. 1, операции I и VII, видоизмененные за счет введения неорганических солей и лигандов). В промышленности порошки редко применяются как готовые формы катализаторов, в основном они служат исходным материалом для получения различных объемных катализаторов.

Наибольшее практическое применение нашли синтезированные через алкоксиды порошки бемита AlOOH.¹¹⁶ Прежде их получали как побочные продукты при синтезе высших спиртов по методу Циглера, но затем рядом компаний, например «Сопосо» и «Vista»,¹⁵² было организовано специальное производство. Полученный по реакции металлического Al со спиртом алкоксид гидролизуют, затем отделяют и высушивают бемит, а спирт регенерируют. Процесс отличается хорошими экологическими характеристиками, синтезированные порошки обладают высокой чистотой и дисперсностью, их можно легко перевести в состояние золя добавлением воды и небольшого количества кислоты (в некоторых случаях введения кислоты не требуется). Использование таких порошков для нанесения вторичных покрытий γ -Al₂O₃ на сотовые носители позволило создать катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃/сотовой носитель, которые при одинаковой с промышленными аналогами активности содержат в 10 раз меньше платины.¹⁵³

С помощью алкоксотехнологии получены каталитические порошки Al₂O₃,^{154–158} SiO₂–TiO₂,^{159–161} TiO₂,^{162–166} SiO₂–Al₂O₃,^{167,168} TiO₂–ZrO₂,¹⁶⁹ SiO₂,²⁸ V₂O₅–Al₂O₃¹⁷⁰ и др. Подбором метода синтеза и реакционных условий можно регулировать $S_{уд}$, размер и объем пор. Например, при термоллизе растворов Al(OR)₃ во вторичных и третичных спиртах, где вода генерируется *in situ* в результате термодеструкции спиртов, образуются порошки γ -Al₂O₃ с $S_{уд} \approx 500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹⁵⁸). Методом предварительного частичного гидролиза Si(OR)₄ в системе Si(OR)₄–Ti(OR)₄ были получены гели, которые затем высушивали, дробили, пропитывали солями Cr и спекали.¹⁵⁹ Равномерное распределение компонентов способствовало повышению термостойкости полученных каталитических порошков 1% Cr/SiO₂–TiO₂: после термообработки в течение 3 ч при 850°C их удельная поверхность составляла 404 м²·г^{–1} при пористости 2.19 см²·г^{–1}.

Благодаря большой удельной поверхности алкоксидных порошков их можно таблетировать без связующего.¹⁷¹ Порошковый катализатор для процесса Фишера–Тропша был получен совместным гидролизом Ti(OPrⁱ)₄ и Zr(OPrⁱ)₄ в присутствии Fe(OAc)₃.¹⁶⁹

Предпочтительной является сферическая форма частиц каталитических порошков, так как это уменьшает абразивный износ. Пористые микросферы диаметром 1–100 мкм с порами размером 10–40 нм были получены прокаливанием гидролизата Si(OR)₄ и Ti(OR)₄ при 400–900°C.¹⁷² Микросферы состава 3% Y₂O₃–ZrO₂ со средним диаметром 40–50 мкм формируются при смешении совместного гидролизата соответствующих алкоксидов с

алкилфталатами и последующем выдавливании смеси через фильеру в высококипящие органические жидкости.¹⁷³ Образование эмульсии в области несмешивания тройной системы алкоксид–этанол–вода было использовано для получения сферических порошков SiO₂–TiO₂ с $S_{уд} \leq 375 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и регулируемым диаметром от 0.05 мкм до 1 мм.¹⁶¹ Алкоксидные микросферные порошки TiO₂ и Al₂O₃–TiO₂, активированные добавками V₂O₅ и CuO, нашли практическое применение при очистке отходящих газов различных производств, а микросферные порошки TiO₂ — при фотохимическом разложении органических соединений в сточных водах.^{174,175}

Прочные сферические порошки из TiO₂ или ZrO₂, предназначенные для использования в качестве носителей и катализаторов, со средним диаметром 1–100 мкм, размером пор 1–500 нм и пористостью 0.1–1 см³·г^{–1}, были получены гидролизом алкоксидов, распылительной сушкой полученных золь и обжигом при 500°C.¹⁷⁶ Сферический TiO₂ для промотирования фотохимических реакций синтезировали посредством гидролиза Ti(OR)₄ в присутствии HCl,¹⁷⁷ аналогичным способом были получены микросферы SiO₂–Al₂O₃.¹⁶⁷

Пористые сферические порошки можно получать и без использования алкоксидов, но в большинстве случаев алкоксидный путь предпочтителен. Например, высококачественный микросферный порошок SiO₂ с $S_{уд}$ до 300 м²·г^{–1} и пористостью 1.3 см²·г^{–1} получают по процессу «Викор».¹⁷⁸ По устойчивости к истиранию такой порошок превосходит алкоксидные. Однако процесс «Викор» является весьма энергоемким и длительным, а главное, он предназначен в основном для получения высококремнеземистых микросфер, тогда как алкоксотехнология обладает практически неограниченными возможностями при выборе компонентов.

Для использования в гетерогенном катализе были получены ксерогели SiO₂–Al₂O₃,^{179,180} SiO₂–ZrO₂,^{181–183} SiO₂–TiO₂,¹⁸⁴ SiO₂,¹⁸⁵ ZrO₂,¹⁸⁶ SiO₂–B₂O₃.¹⁸⁷ Большой интерес представляют исследования^{187–192}, посвященные совместному гидролизу Si(OR)₄ и Zr(OR)₄. Эти исследования послужили основой для организации производства высокопористых стекол с повышенной термостойкостью и стойкостью к действию щелочей.²⁵ Так, стекла состава 30 % ZrO₂–SiO₂ при 300, 500, 800 и 900°C имеют удельную поверхность, равную соответственно 392, 350, 250 и 119 м²·г^{–1}, и полностью теряют пористость в результате спекания только при 950°C. Ксерогели из Ti(OBu)₄ после термообработки при 800°C содержали 30% анатаза и 70% рутила; при введении в них с помощью Cr(acac)₃ 5% Cr₂O₃ содержание анатаза повышалось до 90%.¹⁹³ Введение в смесь алкоксидов Si и Al добавок R₄N⁺·OH[–] позволило получить пористые алюмосиликаты с молярным соотношением SiO₂:Al₂O₃ от 30:1 до 500:1, $S_{уд} = 50–1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, пористостью 0.3–0.6 см²·г^{–1} и диаметром пор 1 нм при отсутствии пор с диаметром >3 нм.¹⁶⁸ Для регулирования пористости предложено на одну часть алкоксида вводить 0.03–0.4 частей органического полимера: при образовании геля последний выделяется в виде отдельной фазы, что после выжигания и спекания обеспечивает создание высокопористой оксидной структуры.¹⁷⁹

Аномально высокие пористость и удельная поверхность алкоксидных аэрогелей имеют особую ценность в гетерогенном катализе.^{194–207} Так, аэрогелевые катализаторы Fe₂O₃–SiO₂(Al₂O₃), полученные из Si(OMe)₄ или Al(OBu)₃ и Fe(acac)₃, на 2–3 порядка превосходят по активности в реакции Фишера–Тропша обычные Fe-содержащие катализаторы и, что не менее важно, в отличие от них не подвергаются закоксуыванию.¹⁹⁶ Совместным гидролизом Al(OBu)₃ и Pd(OAc)₂ (или Ni(OAc)₂) получены катализаторы с $S_{уд} = 20–700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, пористостью 1.5–12 см³·г^{–1} и кажущейся плотностью 0.003–0.5 г·см^{–3}, которые отличаются однородным распределением компонентов и отсутствием кластеров. Они предназначены для восстановления

нитросоединений и гидродесульфуризации.¹⁹⁵ Традиционные катализаторы на основе оксидов Sn и Sb или Mo и Bi не способны ускорять реакцию синтеза нитрилов из непредельных углеводородов и NO, тогда как аэрогельный катализатор Ni–Al₂O₃(SiO₂) обладает высокой активностью и селективностью в этой реакции.^{201, 202}

Полученная через аэрогель пористая керамика на основе γ-Al₂O₃ используется в качестве носителя, она сохраняет $S_{уд} = 72 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ после 5 ч нагревания при 1200°C.²⁰⁸ При синтезе аэрогеля из Cr₂O₃ алкоксотехнологию формально не используют,²⁰⁵ но поскольку в качестве исходных соединений применяют CrO₃ и MeOH, то в этом процессе может происходить генерирование и последующее разложение метилатов Cr(III) и Cr(IV), так как известны примеры образования алкоксидов из CrO₃ и спиртов.²⁰⁹ Продукты, аналогичные аэрогелям, образуются при гликотермальном синтезе, который включает обработку в автоклаве при 300°C в течение 2 ч смеси Al(OPrⁱ)₃ с гликолями и последующее прокалывание при ~600°C.¹⁵⁷ Преобладающий диаметр пор в γ-Al₂O₃, полученном при использовании этиленгликоля, пропан-1,3-диола и бутан-1,4-диола, составлял соответственно 7, 16 и 70 нм, $S_{уд}$ изменялась от 184 до 354 м²·г⁻¹. Подобным методом был синтезирован также γ-Al₂O₃, модифицированный для повышения термостойкости добавками SiO₂.²¹⁰

В последние годы за рубежом большое распространение получили катализаторы сотовой структуры, которые обладают низким аэро- и гидродинамическим сопротивлением и позволяют проводить каталитические процессы в жидких и газовых средах в присутствии гетерогенных примесей. Чаще всего в качестве носителей сотовых катализаторов используют пористую керамику кордиеритового состава 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂, с низким коэффициентом термического расширения, устойчивую к температурным перепадам. Пионером и признанным лидером в области разработки и внедрения сотовых керамических носителей является фирма «Corning»,^{211, 212} которая значительное внимание уделяет алкоксотехнологии.^{37, 39, 213–218} Например, ими был разработан новый тип сотовых монолитных катализаторов с пористыми каталитическими покрытиями, которые находятся не на стенках (washcoat), как у традиционных катализаторов, а внутри них (washcoat-in-the-wall), что снижает расход драгоценных металлов на единицу объема катализатора и улучшает его эксплуатационные характеристики.²¹⁷ Можно предположить, что алкоксотехнология нашла применение при производстве нового сотового катализатора с увеличенным сроком эксплуатации.²¹⁹

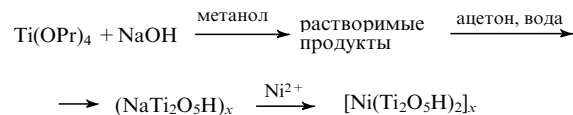
В Японии с помощью алкоксотехнологии была получена кордиеритовая керамика.^{220–222} Для этого смесь этилсиликатов с солями Mg и Al подвергали распылительному пиролизу, при котором образовывались пористые кордиеритовые микросферические порошки, и обжигали в температурном интервале 950–1450°C. Полученная керамика обладает высокой пористостью (48–92%) и является перспективным материалом для сотовых носителей. Важное значение имеет чистота алкоксидных кордиеритовых порошков, так как примеси существенно повышают коэффициент термического расширения кордиерита²¹² и снижают термостойкость готового продукта.

В России массовое промышленное производство керамических кордиеритовых носителей не налажено (главным образом из-за трудностей, возникающих при обжиге, которые состоят в совмещении стадий синтеза кордиерита и спекания в узком температурном интервале процесса). В качестве альтернативных могут быть использованы носители на основе стекланных или поликристаллических волокон (бумага, картон, ткань др.). Нанесение пористых покрытий на эти материалы из водных растворов неорганических солей затруднено, поскольку такие растворы не обладают пленкообразующими свойствами и при их высушивании происходит кристаллизация. Применение

алкоксидов и их гидролизатов позволяет легко преодолеть эти трудности. Например, носитель и катализатор можно получать, пропитывая различные ткани с заданным размером ячеек суспензиями на основе водно-спиртовых растворов алкоксидов Si, Al и/или Ti с оксидными порошками тех же элементов.²²³

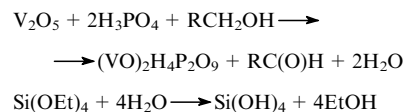
Удобным способом создания термостойкой оксидной волокнистой структуры является метод выгорающей матрицы. Органический волокнистый материал пропитывают гидролизованным раствором алкоксида (однократно или с периодическим промежуточным высушиванием) и подвергают термообработке в условиях, обеспечивающих выгорание органической матрицы и спекание генерируемого оксидного покрытия.^{224–226} Термостойкие высокопористые носители предложено получать циклической пропиткой изделий из пеноуглерода хелатированным алкоксидом с промежуточной термообработкой.²²⁷

Элементы алкоксотехнологии и ионного обмена использованы в оригинальном методе получения катализаторов, предложенном в работах^{228, 229}. Согласно этому методу сначала взаимодействием алкоксидов Ti, Zr или Ta с метанольным раствором NaOH получают растворимые продукты замещения, затем проводят гидролиз и ионный обмен с солями Ni, Pd или Mo.



Синтезированные катализаторы характеризуются большой удельной поверхностью (150–300 м²·г⁻¹) и повышенной каталитической активностью: при 1%-ном содержании каталитически активного металла они так же эффективны в процессе ожигания угля, как и промышленные катализаторы с 15%-ным содержанием этого металла.

Предложены интересные способы использования алкоксотехнологии при получении фосфорванадийоксидных катализаторов синтеза малеинового ангидрида селективным окислением углеводородов C₄. При этом алкоксид VO(OR)₃ может применяться в качестве одного из исходных соединений при синтезе катализатора,²³⁰ алкоксиды ванадия(IV) и (III) могут образовываться и выделяться в одной из технологических стадий²³¹ и, наконец, алкоксиды могут формироваться *in situ* из V₂O₅ и ROH и вступать в реакцию с H₃PO₄.^{232–234} Применение алкоксидов преследует двойную цель. Во-первых, они являются наиболее удобными соединениями ванадия, пригодными для взаимодействия с H₃PO₄ (ванадаты или хлориды ванадия не применимы для этого, невозможен синтез V-катализаторов и из смеси порошков V₂O₅ с P₂O₅ или H₃PO₄). Во-вторых, спирты восстанавливают ванадий(V) до ванадия(III) и (IV), что способствует достижению высокой активности и селективности. В этих синтезах используют и другой алкоксид — Si(OEt)₄, роль которого заключается в основном в связывании выделяющейся воды, что облегчает образование мелкокристаллического каталитического порошка.



В последнее десятилетие крупные зарубежные фирмы, например, «Union Carbide», «Mobil Oil», «Chevron» и др., уделяют большое внимание применению алкоксидов для получения синтетических молекулярных сит составов (Si_xAl_yP_z)O₂,^{235, 236} (M_qSi_xAl_yP_z)O₂ (M = Mg, Fe или Ti),^{237–240} (Ti_xAl_ySi_z)O₂,^{241–243} Al₂O₃–P₂O₅²⁴⁴ и др.,^{245–248} что связано с повышенной реакционной способностью окси-

дов и оксигидроксидов, образующихся при гидролизе алкоксидов. Применение $Ti(OR)_4$ и его модифицированных аналогов, образующихся при замене части групп RO на хелатообразующие группы, позволило осуществить гомогенное внедрение TiO_2 в алюмосиликатный каркас, чего не удавалось достичь при использовании других соединений Ti .²⁴³ Синтез сит проводили путем гидротермальной обработки смеси соединений соответствующих элементов, по крайней мере одно из которых является алкоксидом или продуктом его гидролиза, в присутствии органического структурообразующего агента (алкиламина, пиридина, гидроксида тетраалкиламмония) с последующим прокаливанием на воздухе при 200–700°C для полного или частичного удаления структурообразователя. Таким способом были получены, например, молекулярные алюмокремнийфосфатные сита марки SAPO-11 и на их основе катализатор 0.5% Pd/SAPO-11. Выход средних дистиллятов при гидрокрекинге на этом катализаторе достигает 75.4%, тогда как на аналогичном по составу традиционном катализаторе — 64.7%.²³⁵ Очевидно, что при таком эффекте вопрос о повышенной стоимости алкоксида-предшественника не возникает. В работе²⁴⁹ предложен своеобразный метод синтеза молекулярных сит, при котором $Si(OR)_4$ служит сшивающим агентом для набухших в реакционной среде силикатов, титанатов и смешанных титанатов щелочных металлов.

Многие специалисты в области производства катализаторов считают (см., например, работу²⁵⁰), что в настоящее время основной проблемой является не столько подбор каталитически активных элементов и введение их в катализатор, сколько создание носителей с определенным набором характеристик, обеспечивающих их функционирование в заданных условиях. Например, широко распространенные носители из $\gamma-Al_2O_3$ разрушаются под действием кислотных агентов (HCl , SO_3), содержащихся в загрязненном воздухе или образующихся при его очистке. Наиболее перспективна замена $\gamma-Al_2O_3$ на SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и их смеси. Выбор неорганических предшественников для таких носителей ограничен, а их применение не обеспечивает достижения высокой пористости и $S_{уд}$ и порождает существенные экологические проблемы.

Эти недостатки преодолеваются при использовании алкоксидов. Так, из доступных предшественников TiO_2 наиболее предпочтителен $Ti(OR)_4$, который используют для получения водного золя TiO_2 (катализатора фотохимических реакций)²⁵¹ микросфер или волокон,²⁵² порошков,²⁵³ экструдатов,²⁵⁴ носителей, обладающих хорошими ионообменными свойствами (для этого гидролиз $Ti(OR)_4$ проводят в присутствии $NaOH$ или KOH),¹⁶⁶ а также в качестве неорганического связующего с каталитическими свойствами.²⁵⁵ В большинстве случаев такие материалы обладают высокой каталитической активностью. Например, катализаторы, полученные нанесением активного компонента на алкоксидный порошок TiO_2 , более эффективны в реакции восстановления NO_x , чем нанесенные на порошки аэросила, рутила, анатаза или смеси рутила и анатаза.²⁵³

Авторами настоящего обзора начаты всесторонние исследования химических основ алкоксотехнологии и ее применения в гетерогенном катализе.^{256–259} Разработан метод совместного гидролиза двух и более алкоксидов, обеспечивающий образование большого числа смешанных элементоксано-вых связей и дающий существенные практические преимущества (снижается расход органических растворителей, повышается эффективность процесса, исключается использование неорганических кислот и дорогостоящих хелатообразующих агентов). Предложен метод синтеза ванадийсодержащих алкоксидных согидролизатов, предусматривающий замену обычно используемых дефицитных и дорогостоящих алкоксидов ванадия в качестве предшественника на порошок V_2O_5 , который нагревают совместно с $E(OR)_n$ ($E = Si, Ti, Zr, P, Al$) и ROH . Осуществлен синтез

олигомерных продуктов нагреванием одного или нескольких ацетатов металлов с высококипящими ди- и тригидроксиорганическими соединениями. Этот способ лишен недостатков, связанных с использованием смесей ацетатов (дробная кристаллизация, низкая растворимость в воде, отсутствие пленкообразующих свойств), кроме того применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза существенно ослабляет взаимодействие наносимого каталитического покрытия с носителем.

Для повышения термостойкости алюмосиликатного носителя, полученного из $Al(OR)_3$ и $Si(OH)_4$, предложено вводить в него 0.5% La_2O_3 .²⁶⁰ При соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 = 99.5 : 0.5$ удельная поверхность после термообработки при 550°C (3 ч) и 1100°C (24 ч) в отсутствие La_2O_3 составляет 242 и 42, а в его присутствии — 245 и 72 $m^2 \cdot g^{-1}$ соответственно. Этот процесс запатентован компанией «Сопосо» на территории России.

В последние годы всесторонние исследования по использованию алкоксотехнологии в гетерогенном катализе начали проводиться в Мексике. Получены носители и катализаторы $Pt-Sn/Al_2O_3$ (совместным гидролизом $AlOBu$ и $SnBu_4$)²⁶¹ $Ru-SiO_2(Al_2O_3)$,²⁶² $SiO_2-Al_2O_3$,²⁶³ Al_2O_3 ,^{180,264} $Pt(Pd)/SiO_2$.²⁶⁵

VII. Достижения алкоксотехнологии в производстве материалов, близких по строению к носителям и катализаторам

Оксидные материалы, получаемые с использованием алкоксотехнологии, могут применяться в самых различных областях. Например, покрытия состава SiO_2-TiO_2 обладают одновременно каталитическими, светоотражающими, абразивоустойчивыми, электроизоляционными свойствами. Приемы получения алкоксидных материалов, разработанные для их применения в какой-то конкретной сфере, могут быть использованы и в других областях, конечно, с учетом специфических требований к некоторым их свойствам. Поэтому интересно рассмотреть также успехи алкоксотехнологии в производстве оксидных материалов, близких по строению к носителям и катализаторам, но имеющих другое функциональное назначение.

Особое место среди таких «родственных» материалов занимает высокотемпературная сверхпроводящая керамика. Главной задачей алкоксотехнологии в этой области является низкотемпературный синтез тонкослойных многокомпонентных оксидных покрытий перовскитовой структуры на различных подложках. Такая же проблема стоит и перед гетерогенным катализом. Еще более сближает эти два направления то обстоятельство, что многие перовскиты, применяемые в настоящее время как высокотемпературные сверхпроводники, обладают и каталитическими свойствами. Например, высокотемпературный сверхпроводящий перовскит состава $YBa_2Cu_3O_7$ активно катализирует окисление CO и углеводородов.²⁶⁶

Низкотемпературный синтез перовскитов с целью получения покрытий позволяет уменьшить их химическое взаимодействие с подложкой и способствует преодолению связанных с этим негативных явлений. За несколько лет исследований (высокотемпературная сверхпроводимость оксидных керамик была открыта лишь в 1986 г.)²⁶⁷ с помощью алкоксотехнологии удалось разработать способы синтеза сверхпроводящих перовскитов при температурах около 400°C²⁶⁸ или 650–700°C,²⁶⁹ тогда как традиционный синтез требует нагревания выше 950°C. Очевидно, что дальнейшие успехи алкоксотехнологии в области получения высокотемпературной сверхпроводящей керамики еще впереди. Задача каталитиков — критически проанализировать и целесообразно использовать эти разработки.

Основное различие в требованиях к оксидным материалам, применяемым в качестве сверхпроводников и катализа-

торов (носителей), касается размера и распределения пор. Сверхпроводники должны обладать минимальной, а каталитические материалы — максимальной пористостью. В этом отношении каталитики находятся в лучшем положении, так как из-за значительного содержания в исходной смеси органической составляющей и резкого возрастания плотности при переходе от металлоорганического к оксидному неорганическому материалу получить из алкоксидов пористые покрытия значительно проще, чем плотные беспористые.

Другой близкой к гетерогенному катализу областью является электронная промышленность, где использование алкоксотехнологии для синтеза порошков с целью нанесения покрытий интенсивно изучается и внедряется.²⁷⁰ Например, из алкоксидов получены порошки NiFe_2O_4 с $S_{\text{уд}} = 221 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²⁷¹). Очевидно, что эти и подобные им порошки можно использовать и в качестве катализаторов ряда реакций. Опубликован обзор²⁷² по получению порошков для электроники, в том числе и с применением алкоксотехнологии.

Принципиальных различий в строении пористых оксидных покрытий, используемых при ультрафильтрации или мембранном разделении и в катализе, не существует. Главное различие относится к форме первичного носителя и режиму работы. Применение алкоксидов в технологии производства неорганических (керамических) мембран является наиболее перспективным методом, так как оно обеспечивает возможность тонкого регулирования размеров пор в широких пределах.^{273, 274} Как и высокотемпературный катализ, фильтрация горячих газов или очистка жидкостей с последующим выжиганием органических примесей выдвигают проблему повышения термостойкости, которая решается, например, путем синтеза мембран на основе алюминатов методом алкоксотехнологии.⁴⁴ Чаше всего используют фильтрующие покрытия на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его гидролизатов.^{275–278} Из согидролизатов алкоксидов получены мембраны состава $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ со средним размером пор 4 нм и $S_{\text{уд}} = 324 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²⁷⁹). Раздельным гидролизом $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Al}(\text{OBu})_3$ с образованием золь и последующим смешением и прокаливанием получены алюмосиликатные мембраны, удельная поверхность которых составляет 217, 384, 456 и $472 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а радиус пор 2.21, 2.15, 2.15 и 1.72 нм при соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2 = 5.6\text{:}1, 4.4\text{:}1, 4.2\text{:}1$ и $1.5\text{:}1$ соответственно.²⁸⁰ Эти мембраны рекомендовано использовать и в гетерогенном катализе.

В катализаторах с металлическими носителями, которые применяют при высокотемпературной очистке газов, для повышения устойчивости металла к окислению и увеличению адгезии между металлом и пористым покрытием из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используют разделительные слои из ZrO_2 .²⁸¹ Такие слои толщиной 0.1 мкм, полученные из $\text{Zr}(\text{асас})_4$, сохраняли сплошность и не отслаивались при нагревании до 1000°C .²⁸²

Оксидные покрытия, синтезированные из различных алкоксидов и их смесей, предотвращают высокотемпературное окисление металлов.^{283–286} Они препятствуют также химической коррозии и повышают абразивную стойкость материалов. Химический состав покрытий (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) указывает на возможность их использования в катализе не только для создания разделительных слоев, но и непосредственно в качестве кислотно-основных катализаторов или носителей. При этом следует учитывать различие требований, предъявляемых к пористости защитных и каталитических покрытий. Для повышения пористости используют специальные приемы и методы, например, вводят добавки, выгорающие с образованием пор.

В системах каталитической очистки выхлопных газов автотранспорта применяют кислородные датчики, получаемые из $\text{Zr}(\text{OR})_4$ и порошка ZrO_2 .²⁸⁷ Такие материалы после нанесения их на соответствующую подложку и введения каталитически активных металлов могут выполнять и функции высокотемпературных катализаторов, например, в тех же системах очистки выхлопных газов.

Полагают,²⁸⁸ что в будущем алкоксотехнология будет играть важную роль при создании сенсоров.

Одним из наиболее существенных достижений современной керамической технологии является использование для получения объемных керамических материалов гидролизатов алкоксидов в качестве связующих.²⁸⁹ Такие связующие позволяют понизить или полностью устранить растрескивание при формовании, высушивании и обжиге (спекании) керамики, повышают ее прочность. Этот подход имеет большое будущее в производстве пористых керамических, стеклянных и композиционных материалов,^{290, 291} которые можно использовать и в качестве носителей для гетерогенных катализаторов.

VIII. Заключение

В последнее время для получения гетерогенных катализаторов и носителей стали широко применяться алкоксиды различных химических элементов (в качестве предшественников оксидов). Особый интерес к алкоксотехнологии проявляют крупные химические фирмы США и Японии. Хотя значительная часть публикаций в этой области носит рекламный характер и многие детали процессов не конкретизируются, тем не менее очевидны существенные успехи, связанные в основном с созданием катализаторных материалов, обладающих большой удельной поверхностью и пористостью и контролируемым размером пор. Применение алкоксотехнологии позволяет также получать термостойкие носители и катализаторы с высокой активностью и селективностью при сниженном (на порядок и более) расходе каталитически активных элементов. Ряд алкоксидных катализаторов обладает уникальными свойствами, которых нет у традиционных катализаторов. Большое значение имеет экологическая чистота процесса получения катализаторов и носителей методом алкоксотехнологии.

Вместе с тем применение алкоксотехнологии в гетерогенном катализе находится все еще на стадии становления. Из многочисленных возможностей, предоставляемых алкоксотехнологией, реализована лишь малая часть. Например, возможности низкотемпературного синтеза известных и особенно новых кристаллических и аморфных соединений только начинает использоваться. Алкоксотехнология применяется и при получении ряда оксидных материалов, близких по строению к каталитическим, но имеющих иное функциональное назначение. Разработанные при этом подходы с соответствующими корректировками могут быть использованы и в технологии производства гетерогенных катализаторов и носителей.

В России и СНГ исследованиям по применению алкоксотехнологии в гетерогенном катализе до сих пор не уделялось достаточного внимания. Вместе с тем в некоторых работах развит ряд подходов (например, синтез катализаторов через резинаты металлов),^{292, 293} которые хотя и не имеют непосредственного отношения к алкоксотехнологии, но могут найти частичное применение при получении гетерогенных катализаторов этим методом.

В последние годы исследования в области алкоксотехнологии начаты на химическом факультете МГУ в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений, в Институте нефтехимического синтеза РАН и в некоторых других научных учреждениях. Приступили и к практическому внедрению алкоксотехнологии, так синтез бёмита освоен на предприятиях Ярославля и Уфы (фирма «Condea chemie»).

Литература

1. B.J.J.Zelinski, D.R.Uhlman. *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1069 (1984)
2. D.R.Ulrich. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 174 (1988)
3. D.R.Ulrich. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 436 (1990)

4. H. Dislish. *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 371 (1983)
5. H. Yutaka. *Catalist*, **28**, 250 (1986)
6. F. Mizukami. *Tech. Jpn.*, **22**, 8 (1989)
7. Y. Imizu. *Catalist*, **30**, 525 (1988)
8. Y. Guan. *Tianrangi Huagong*, **18**, 39 (1993)
9. L. G. Hubert-Pfalzgraf. *New J. Chem.*, **11**, 663 (1987)
10. M. A. Canqui, J. M. Rodriquez-Izquierdo. *J. Non-Cryst. Solids*, **147–148**, 724 (1992)
11. A. Miyamoto, Y. Murakami. *Catalist*, **26**, 177 (1984)
12. В. Е. Тищенко. *Журн. рус. физ.-хим. о-ва*, **31**, 394 (1889)
13. K. S. Mazdiyasi. *Ceram. Int.*, **8**, 42 (1982)
14. G. W. Scherer. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95**, 81 (1987)
15. D. R. Uhlman, B. J. J. Zelinski, G. E. Whelk. In *Better Ceramics through Chemistry. Vol. I*. (Eds C. J. Brinker, D. R. Ulrich, D. E. Clark). North-Holland, New York, 1984. P. 59
16. Э. Б. Стайлз. *Носители и нанесенные катализаторы*. Химия, Москва, 1991
17. L. L. Hench. In *Science of Ceramic Chemical Processing*. (Eds L. L. Hench, D. R. Ulrich). Wiley, New York, 1986. P. 52
18. В. Э. Сокольский, В. В. Сидорчук, В. П. Казимиров, В. А. Шовский, Г. И. Баталин, В. М. Чертов, Е. К. Лучук. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25**, 1178 (1989)
19. В. Е. Yoldas. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1843 (1979)
20. В. П. Чалый. *Гидроокиси металлов*. Наукова думка, Киев, 1972
21. K. Jones, J. Davis, G. Emblem, P. Parkes. In *Better Ceramics through Chemistry. Vol. II*. (Eds C. J. Brinker, D. R. Ulrich, D. E. Clark). North-Holland, Amsterdam, 1986. P. 111
22. Пат. 3640093 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 167990z (1972)
23. Пат. 4687652 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 89198y (1987)
24. В. Е. Yoldas, D. P. Partlow. *J. Mater. Sci.*, **23**, 1895 (1988)
25. In *New Materials Developed in Japan 1987*. Toray Research Center, Tokyo, 1987. P. 148
26. R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. R. Gaur. *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*. Academic Press, London, 1978
27. Дж. Харвуд. *Промышленное применение металлоорганических соединений*. Химия, Ленинград, 1970
28. A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotero. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 127 (1983)
29. В. П. Балкевич. *Техническая керамика*. Стройиздат, Москва, 1984
30. M. Guglielmi, G. Carturan. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 16 (1988)
31. М. М. Сычев. *Журн. прикл. химии*, **63**, 489 (1990)
32. Заявка 64-9851 Япония; *РЖХим.*, 24М43П (1989)
33. Заявка 1-230425 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 201633p (1990)
34. R. C. Mehrotra. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 1 (1990)
35. H. Okamura, H. K. Bowen. *Ceram. Int.*, **12**, 161 (1986)
36. В. А. Дзисько. *Основы методов приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1983
37. Пат. 2317536 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **80**, 124226z (1974)
38. Пат. 2317560 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **80**, 52770z (1974)
39. В. Е. Yoldas. *J. Mater. Sci.*, **11**, 465 (1976)
40. Пат. 222471 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 65510p (1987)
41. F. Mizukami, M. Wada, S. Niwa, M. Toba, K. Shimizu. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1542 (1988)
42. M. Machida, K. Eguchi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1142 (1988)
43. Заявка 1-230425 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 201633p (1990)
44. M. Chai, K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 530 (1991)
45. Заявка 2-217314 Япония; *РЖХим.*, 13Л232П (1991)
46. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama, H. Saito. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 67 (1988)
47. Пат. 3319346 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **102**, 96926e (1985)
48. E. Matijevic. *J. Catal.*, **89**, 560 (1984)
49. Заявка 2767182 Франция; *РЖХим.*, 17Л163П (1994)
50. Y. Sibaaki. *Jpn. Energy Technol. Intell.*, **36**, 113 (1988)
51. Пат. 3619390 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **106**, 87156j (1987)
52. *Tech. Jpn.*, **24** (4), 80 (1991)
53. F. Mizukami, Y. Kobayashi, S. Niwa, M. Toba, K. Shimizu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1540 (1988)
54. M. Inove, H. Kominami, H. Otsu, T. Inui. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1364 (1991)
55. R. J. H. Voorhoeve. In *Advanced Materials in Catalysis*. (Eds J. J. Barton, R. L. Garten). Academic Press, New York, 1977. P. 129
56. Н. М. Попова. *Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств*. Химия, Москва, 1991
57. В. И. Варламов, В. С. Комаров, А. А. Клименкова. *Журн. прикл. химии*, **56**, 177 (1983)
58. Ю. М. Родионов, Б. В. Молчанов, Е. М. Балашова, Н. И. Анисеева. *Металлоорганические соединения при получении высокотемпературных сверхпроводников*. НИИТЭХИМ, Москва, 1989
59. C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith. *Chem. Rev.*, **93**, 1205 (1993)
60. Ю. Ш. Матрос, А. С. Носков, В. А. Чумаченко. *Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств*. Наука, Новосибирск, 1991
61. *Chem. Week*, **146**, 50 (1990)
62. П. П. Будников, А. М. Гистлинг. *Реакции в смесях твердых веществ*. Стройиздат, Москва, 1965
63. J. J. Ritter, R. S. Roth, J. E. Blendell. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 155 (1986)
64. O. Yamaguchi, K. Sugiura, A. Mitsui, K. Shimizu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 44 (1985)
65. *Tech. Jpn.*, **24** (2), 80 (1991)
66. G. W. Scherer. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 77 (1988)
67. M. F. Gruninger. *Ceram. Ind. Int.*, **98**, 22 (1989)
68. J. G. Van Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings, J. R. H. Ross. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 31*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 151
69. K. Asakura, Y. Iwasawa. *Chem. Lett.*, 859 (1986)
70. M. Shirai, K. Asakura, Y. Iwasawa. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9999 (1991)
71. J. C. Kevlin, M. G. White. *J. Catal.*, **135**, 81 (1992)
72. S. M. Maurer, E. I. Ko. *Cuihua Xuebao*, **13**, 143 (1992)
73. J. Nicki, D. Dutoit, A. Baiker, U. Scharf, A. Wokaun. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 217 (1993)
74. E. H. Brent, B. Alfons, S.-M. Mattias, A. Wokaun. *J. Catal.*, **133**, 1 (1992)
75. D. Goutman, F. W. Israel. *J. Catal.*, **129**, 307 (1991)
76. M. Glinski, J. Kijenski. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **42**, 387 (1992)
77. T. Okuhara, M. Misono. *Repis Asahi Glass Found.*, **56**, 211 (1990)
78. J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun. *J. Catal.*, **101**, 1 (1986)
79. M. Glinski, J. Kijenski. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 16*. Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 553
80. Пат. 271919 Европа; *Chem. Abstr.*, **109**, 78986q (1988)
81. B. N. Reddy, M. Subrahmanyam. *Langmuir*, **8**, 2072 (1992)
82. B. N. Reddy, B. M. Reddy, M. Subrahmanyam. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1649 (1991)
83. E. T. C. Vogt, A. J. Van Dillen, J. W. Gens, J. Biermann, F. J. J. Janssen. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. Vol. 4*. Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988. P. 1976
84. A. J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*. Weinheim, 1984. P. 287
85. A. J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings. *Appl. Catal.*, **5**, 207 (1983)
86. H. Barten, F. Janssen, F. V. D. Kerkhof, K. R. Leferink, E. T. C. Vogt, A. J. Van Dillen, J. W. Geus. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 31*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 103
87. E. T. C. Vogt, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, F. J. J. Janssen. *Catal. Today*, **2**, 569 (1988)
88. S. Sato, H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi. *Chem. Lett.*, 277 (1985)
89. S. Sato, K. Urabe, Y. Izumi. *J. Catal.*, **102**, 99 (1986)
90. S. Sato, S. Hasebe, H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi. *Appl. Catal.*, **29**, 107 (1987)
91. H. Sakurai, S. Sato, K. Urabe, Y. Izumi. *Chem. Lett.*, 1783 (1985)
92. S. Sato, M. Toita, Y. Q. Yu, T. Sodesawa, F. Nosaki. *Chem. Lett.*, 1535 (1987)
93. S. Sato, M. Toita, T. Sodesawa, F. Nosaki. *Catalyst*, **31**, 124 (1989)
94. S. Sato, T. Sodesawa, F. Nosaki, H. Shioi. *J. Mol. Catal.*, **66**, 343 (1991)
95. S. Sato, M. Toita, T. Sodesawa, F. Nosaki. *Appl. Catal.*, **62**, 73 (1990)
96. S. Sato, A. Sobczynski, J. M. White. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **50**, 283 (1989)
97. S. Sato, M. Hiratsuka, T. Sodesawa, F. Nosaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2214 (1991)

98. S.Sato, M.Hasegawa, T.Sodesawa, F.Nosaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 516 (1991)
99. H.Nakajima, M.Koya, H.Ishida, M.Kohno. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **35**, 185 (1992)
100. T.Jin, T.Okuhara, J.M.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1246 (1987)
101. Y.Murakami. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 44*. Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 177
102. M.Niwa, T.Hattori, Y.Murakami. *Kagaku Kogaku*, **49**, 550 (1985)
103. M.Niwa, S.Kato, T.Hattori, Y.Murakami. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 3135 (1984)
104. M. Niwa, Y. Kawashima, Y. Murakami. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 2757 (1985)
105. M.Niwa, S.Kato, T.Hattori, Y.Murakami. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6233 (1986)
106. Y.Teraoka, K.Kunitake, S.Kagawa, M.Iwamoto. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 424 (1983)
107. T.Okuhara, J.M.White. *Appl. Surface Sci.*, **29**, 223 (1987)
108. K.Asakura, Y.Iwasawa. *Catalyst*, **32**, 55 (1990)
109. В.А.Смирнов, В.В.Александров, В.В.Хряпчина, С.И.Крюков. *Журн. прикл. химии*, **62**, 1141 (1989)
110. A.Rakai, D.Tessier, F.Bozon-Verduraz. *New J. Chem.*, **16**, 869 (1992)
111. Пат. 4686314 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 114683d (1988)
112. Пат. 225953 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 156979q (1987)
113. Пат. 4559364 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 209948a (1986)
114. G.Carturan, G.Facchin, V.Gottardi, G.Navazio. *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 273 (1984)
115. G.Carturan, G.Facchin, G.Navazio, V.Gottardi, G.Cocco. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984. P. 197
116. Пат. 68603 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 114512x (1983)
117. Пат. 4962075 США; *РЖХим.*, 19Л190П (1991)
118. A.Towato, M.Awano, M.Sando, A.Tsuge. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 315 (1993)
119. WO PCT 93-3840; *Chem. Abstr.*, **118**, 239916v (1993)
120. Заявка 5-168925 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 166873n (1993)
121. Заявка 62-149338 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 137143s (1988)
122. F.Mizukami. *Chem. Chem. Ind.*, **42**, 875 (1989)
123. M.Toba, S.Niwa, K.Shimizu. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1523 (1989)
124. F.Mizukami. *Inst. Electrostat. Jpn.*, **14**, 376 (1990)
125. F.Mizukami. *Petrotechnology*, **12**, 728 (1989)
126. M.Toba, S.Niwa, K.Shimizu, Y.Kiyozumi, P.Salas, F.Mizukami. *Catalyst*, **29**, 394 (1987)
127. F.Mizukami. *Metals*, **59**, 73 (1989)
128. F.Mizukami, S.Matsuzaki, F.Furokoki, S.Niwa, M.Toba, J.Imamura. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Commun.*, 678 (1986)
129. F.Mizukami, S.Niwa, M.Toba, T.Tsuchiya, K.Shimizu, S.Imai, J.Imamura. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 31*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 45
130. K.Mazada, S.Miyazaki, T.Sano, F.Mizukami, K.Kuno. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 910 (1992)
131. K.Maeda, F.Mizukami, S.Niwa, M.Toba, M.Watanabe, K.Masuda. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1992)
132. K.Maeda, F.Mizukami, M.Watanabe, S.Niwa, M.Toba, S.Shimizu. *Chem. Ind.*, **42**, 807 (1989)
133. K.Maeda, F.Mizukami, M.Watanabe, N.Avai, S.Niwa, M.Toba, K.Shimizu. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 522 (1990)
134. S.Niwa, F.Mizukami, M.Kuno, K.Takeshita, H.Nakamura, T.Isuchiya, K.Shimizu, J.Imamura. *J. Mol. Catal.*, **34**, 247 (1986)
135. S.Niwa, F.Mizukami, J.Imamura, K.Itabashi. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **32**, 145 (1989)
136. S.Niwa, F.Mizukami. *Yukagaku*, **39**, 105 (1990)
137. K.Maeda, F.Mizukami, M.Watanabe, N.Arai, S.Niwa, M.Toba, K.Shimizu. *Catalyst*, **31**, 132 (1989)
138. M.Toba, F.Mizukami, A.Katayama, S.Niwa, K.Maeda. *Catalyst*, **32**, 85 (1990)
139. Пат. 5077032 США; *РЖХим.*, 10М70П (1993)
140. F.Mizukami, S.Niwa, K.Furukori, M.Toba, T.Tsuchiya, K.Shimizu, S.Imai, J.Imamura. *Catalyst*, **28**, 89 (1986)
141. M.Toba, S.Niwa, K.Shimizu, Y.Kiyozumi, P.Salas, F.Mizukami. *Catalyst*, **9**, 394 (1987)
142. S.Niwa, F.Mizukami, S.Isoyama, T.Tsuchiya, K.Shimizu, S.Imai, J.Imamura. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 491 (1986)
143. S.Imai, S.Niwa, F.Mizukami, M.Toba, J.Imamura. *J. Nat. Chem. Lab. Ind.*, **81**, 683 (1986)
144. S.Niwa, F.Mizukami, M.Toba, T.Tsuchiya, K.Shimizu, J.Imamura. *Catalyst*, **31**, 421 (1989)
145. K.Junya, S.Takashy, I.Kazuhiro. *Chem. Lett.*, 211 (1992)
146. T.Sodesawa. *Petrotechnology*, **15**, 934 (1992)
147. S.Takasaki, H.Suzuki, K.Takahashi, S.Tanabe, A.Ueno, Y.Kotera. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 803 (1984)
148. J.M.Pearson, H.Ryu, W.C.Wong, K.Nobe. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **22**, 381 (1983)
149. W.C.Wong, K.Nobe. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 564 (1984)
150. H.Suzuki, S.Takasaki, F.Koga, K.Takahashi, A.Ueno, Y.Kotera. *Catalyst*, **24**, 58 (1982)
151. S.Takasaki, F.Koga, S.Tanabe, A.Ueno, Y.Kotera. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 998 (1984)
152. *Ceram. Ind.*, **134**, 21 (1990)
153. L.B.Larsson, L.O.Lowendahl, J.-E.Offerstedt. In *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 333
154. A.J.Fanelli, J.V.Burlew. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 174 (1986)
155. K.Ishiguro, T.Tshikawa, N.Kakuto, A.Ueno, Y.Mitarai, T.Kamo. *J. Catal.*, **123**, 523 (1990)
156. Пат. 199930 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 35522f (1987)
157. J.Masashi, H.Kominami, M.Inone, T.Kominami, T.Inue. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1100 (1990)
158. Пат. 4387085 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 55805r (1983)
159. Пат. 4547557 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 51258q (1986)
160. B.Karmakar, D.Ganguli. *Indian J. Technol.*, **25**, 282 (1987)
161. W.T.Minehan, G.L.Messing. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 375 (1990)
162. J.Kiwi, E.Borgarello, D.Duonghong, M.Gratzel. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 16*. Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 135
163. T.Takahashi, K.Abe, T.Kai. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 584 (1990)
164. S.Matsuda, A.Kato. *Appl. Catal.*, **8**, 149 (1983)
165. J.Haber, A.Kozlowski, R.Kozlowski. *J. Catal.*, **102**, 52 (1986)
166. Пат. 5177045 США; *Chem. Abstr.*, **118**, 155479s (1993)
167. Заявка 1-197311 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 11077n (1990)
168. Пат. 340868 Европа; *Chem. Abstr.*, **112**, 141758w (1990)
169. Пат. 4624942 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 53062k (1987)
170. Пат. 4560797 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 42377v (1986)
171. Пат. 331396 Европа; *Chem. Abstr.*, **112**, 78183n (1990)
172. Заявка 2-102138 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 64120y (1990)
173. Пат. 3616503 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **106**, 37502y (1987)
174. G.Brambilla, F.Frenquellucci. *Ceram. Acta*, **4**, 79 (1992)
175. S.Sakka, T.Yoko. *Ceramurgia*, **21**, 24 (1991)
176. Пат. 5128291 США; *Chem. Abstr.*, **117**, 156270h (1992)
177. Заявка 5-17153 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 257643h (1993)
178. G.Greiner-Bar, M.Gchafer. *Silikattechnik*, **40**, 184 (1989)
179. Пат. 363697 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 28190n (1990)
180. T.Lopez, M.Asomoza, L.Raso, R.Gomez. *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 45 (1989)
181. Заявка 1-164742 Япония; *РЖХим.*, 12М376П (1990)
182. Заявка 61-17443 Япония; *Chem. Abstr.*, **104**, 211888z (1986)
183. Заявка 2-102131 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 641192 (1990)
184. Пат. 5162283 США; *РЖХим.*, 7Л217П (1992)
185. Заявка 5-58617 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 13920a (1993)
186. Заявка 2-111669 Япония; *РЖХим.*, 3М67П (1992)
187. H.Asaoka. *J. Mol. Catal.*, **68**, 301 (1991)
188. Заявка 61-83648 Япония; *Chem. Abstr.*, **105**, 119530z (1986)
189. M.Nogami. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 99 (1986)
190. M.Nogami. *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 415 (1985)
191. M.Nogami. *Yogyo Kyokaishi*, **93**, 195 (1985)
192. M.Nogami. *Chem. Chem. Ind.*, **39**, 345 (1986)
193. S.Doeuff, M.Heury, C.Sanchez. In *Better Ceramics through Chemistry. Vol. II*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). North-Holland, Amsterdam, 1986. P. 653
194. J.N.Armor, E.J.Carlson. *J. Mater. Sci.*, **22**, 2549 (1987)
195. Пат. 4469816 США; *Chem. Abstr.*, **101**, 178415f (1984)
196. F.Blanchard, B.Pommier, J.P.Reymond, S.J.Teicher. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 16*. Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 395

197. Пат. 186149 Европа; *Chem. Abstr.*, **105**, 81719c (1986)
198. S.Abouarnadasse, G.P.Pajonk, S.J.Teichner. In *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P. 371
199. Пат. 4478987 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 25239x (1985)
200. S. J.Teichner. In *Aerogels*. (Ed. J.Fricke). Springer-Verlag, Berlin, 1986. P. 22
201. G.M.Pajonk, S.J.Teichner. In *Aerogels*. (Ed. J.Fricke). Springer-Verlag, Berlin, 1986. P. 193
202. S.Abouarnadasse, G.M.Pajonk, J.E.Germain, S.J.Teichner. *Appl. Catal.*, **9**, 119 (1984)
203. J.Chaouki, C.Chavarie, D.Klevana, G.M.Pajonk. *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 440 (1986)
204. J.N.Armor, E.J.Carlson, P.M.Zambri. *Appl. Catal.*, **19**, 339 (1985)
205. J.N.Armor, E.J.Carlson. *Appl. Catal.*, **19**, 327 (1985)
206. H.D.Gesser, P.C.Goswami. *Chem. Rev.*, **89**, 765 (1989)
207. H.D.Gesser, L.Kruczynski. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2751 (1984)
208. Заявка 4-104972 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 218532f (1992)
209. N.Hagihara, H.Yamazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3160 (1959)
210. M.Inove, H.Otzu, H.Kominami, T.Inue. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 269 (1992)
211. I.M.Lachman. *Chem. Eng. Progr.*, **81**, 29 (1985)
212. I.M.Lachman. *Sprechsaal*, **119**, 1116 (1986)
213. Пат. 2317516 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **80**, 52770 (1974)
214. Пат. 5212130 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 102397c (1993)
215. Пат. 535897 Европа; *Chem. Abstr.*, **119**, 11549n (1993)
216. Пат. 197681 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 9782w (1987)
217. J.L.Williams, I.M.Lachman. In *Proceedings of the 8th World Clean Air Congress. Vol. 4*. Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 351
218. Пат. 197645 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 9783x (1987)
219. *Ind. Ceram.*, 93 (1991)
220. Пат. 160267 Европа; *Chem. Abstr.*, **104**, 94109h (1986)
221. Пат. 4871693 США; *РЖХим.*, 15M177П (1991)
222. Заявка 4-338164 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 259875j (1993)
223. Пат. 3128603 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **98**, 56111c (1983)
224. Пат. 4931316 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 102389c (1990)
225. Заявка 2-19569 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 137381w (1990)
226. Заявка 2-26878 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 157503r (1990)
227. E.Pope, A.Almazan, K.Kratsch. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1722 (1991)
228. H.P.Stephens, R.D.Dosch, F.V.Stohl. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **24**, 15 (1985)
229. Пат. 4511455 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 28232a (1985)
230. Пат. 4400306 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 146942z (1983)
231. Пат. 4315864 США; *Chem. Abstr.*, **96**, 143529x (1982)
232. Пат. 5108974 США; *РЖХим.*, 19Л79П (1993)
233. Пат. 225062 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 178622v (1987)
234. H.S. Horowitz, C.M. Blackstone, A.W. Sleight, G. Teufer. *Appl. Catal.*, **38**, 193 (1988)
235. WO PCT 88-5070; *Chem. Abstr.*, **109**, 173377a (1988)
236. Заявка 59-35018 Япония; *Chem. Abstr.*, **101**, 9574b (1984)
237. Пат. 158348 Европа; *Chem. Abstr.*, **104**, 7806 (1986)
238. Пат. 121232 Европа; *Chem. Abstr.*, **101**, 232979 (1985)
239. Пат. 161488 Европа; *Chem. Abstr.*, **104**, 151797g (1986)
240. Пат. 161491 Европа; *Chem. Abstr.*, **104**, 36298h (1986)
241. Заявка WO PCT 85-4855; *Chem. Abstr.*, **104**, 152266v (1986)
242. Заявка 2-302314 Япония; *РЖХим.*, 11Л1261П (1992)
243. Пат. 5160717 США; *РЖХим.*, 8Л187П (1994)
244. Пат. 286564 ГДР; *РЖХим.*, 6Л252П (1992)
245. Пат. 530104 Европа; *Chem. Abstr.*, **118**, 194635j (1993)
246. Пат. 530103 Европа; *Chem. Abstr.*, **118**, 194634h (1993)
247. Заявка 1-257123 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 214793m (1990)
248. Пат. 5094828 США; *Chem. Abstr.*, **117**, 174514v (1992)
249. B.A.Aufdembrink, M.E.Landis, P.Chu, I.D.Johnson, G.W.Kirker, M.K.Rubin. In *International Symposium "Zeolit Chemistry and Catalysis"*. Praha, 1991. P. 1
250. *Chem. Eng.*, **98**, 37 (1991)
251. A.Leaustic, F.Babonneau, J.Livage. *Chem. Mater.*, **1**, 248 (1989)
252. Заявка 5-17153 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 257643h (1993)
253. V.M.Belousov, V.A.Zazhygalov, Yu. P.Saitsev, G.A.Komashko, A.I.Pyatnitskaya. In *Soviet-French Seminar on Catalysis*. Institute of Catalysis, Novosibirsk, 1990. P. 21
254. Пат. 4992406 США; *РЖХим.*, 5Л1218П (1992)
255. Пат. 219284 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 98588 (1987)
256. Ю.М.Родионов, Е.М.Слюсаренко. *Неорг. матер.*, **31**, 1499 (1995)
257. Yu.M.Rodionov, E.M.Slyusarenko, E.A.Chernyshev, V.V.Lunin. *Mendeleeev Commun.*, (1996) (in the press)
258. Ю.М.Родионов, Е.М.Слюсаренко, В.В.Луниин. *Докл. АН*, **345**, 209 (1995)
259. Ю.М.Родионов, Е.М.Слюсаренко, И.И.Новошинский, И.В.Житков, В.Ф.Третьяков, Е.А.Чернышев, В.В.Луниин. В кн. *Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Тезисы докл. междунар. семинара*. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1995. С. 111; 113
260. А.с. 1771427 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 198 (1992)
261. R.Gomez, V.Bertiv, M. A.Ramirez, J.Zamudio, P.Bosch, I.Schifter, T.Lopez. *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 748 (1992)
262. T.Lopez, L.Herrera, J.Mendez-Vivar, P.Bosch, R. Gomez, R.D.Gonzalez. *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 773 (1992)
263. T.Lopez. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**, 21 (1992)
264. T.Lopez, A.Romero, A.Chavela, L.Razo, R. Gomez. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 307 (1991)
265. T.Lopez, M.Moran, J.Navarrete, L.Herreva, R.Gomez. *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 753 (1992)
266. A.Jiang, Y.Peng, Q.-W.Zhou, P.-Y.Gao, H.-Q.Yuan. *Catal. Lett.*, **3**, 235 (1989)
267. J.Bednorz, K.Muller. *Z. Phys. B.*, **64**, 189 (1986)
268. Заявка 1-126208 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 246245j (1989)
269. H.S.Horowitz, S.J.McLain, A.W.Sleight, J.D.Drulliner, P.L.Gai, M.J.Van Kavelaar, J.L. Wagner. *Science*, **243**, 66 (1989)
270. S.L.Swartz. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **25**, 935 (1990)
271. A.Clearfield, A.M.Cadalla, W.H.Marlow, T.W.Livingston. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1789 (1989)
272. Т.Ф.Лимарь, А.Н.Борщ, И.Г.Слатинская, Л.П.Мудролюбова, Е.А.Ненашева. *Химические методы получения современных керамических конденсаторных материалов*. НИИТЭХИМ, Москва, 1988
273. K.Keizer, A.J.Burggraaf. In *Scientific Ceramics. 14: Proceeding of the 14th Int. Conf. Stoke-on-Trent*, Cantenburg, 1988. P. 83
274. K.K.Chan, M.Bravstein. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 703 (1991)
275. T.Okubo, M.Watanabe, K.Kusakabe, S.Morooka. *J. Mater. Sci.*, **25**, 4822 (1990)
276. Пат. 5160352 США; *Chem. Abstr.*, **118**, 257088f (1993)
277. A.B.Larbot, J.A.Alary, C.G.Guizard, L.Cot. In *High Technology Ceramics*. (Ed. P.Vincenzini). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 2259
278. T.Okubo, M.Wananabe, K.Kusakabe, S.Morooka. *Kagaku Kagaku*, **53**, 755 (1989)
279. T.Yazawa, H.Tanaka, H.Nakamichi, K.Eguchi, O.Yamaguchi. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 1271 (1993)
280. Пат. 536995 Европа; *Chem. Abstr.*, **118**, 259871e (1993)
281. Пат. 3823239 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **110**, 236536v (1989)
282. Заявка 63-76881 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 161133e (1988)
283. Пат. 2586037 Франция; *Chem. Abstr.*, **107**, 60763p (1987)
284. M.Guglielmi, D.Festa, P.Innocenzi, M.Mallawaski. *Ceram. Acta*, **4**, 140 (1992)
285. O.De Sanctis, L.Gomes, N.Pellegrini, C.Parody, M.Marajofsky, A.Duran. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 338 (1990)
286. K.Izumi, H.Tanaka, M.Murakami, T.Deduchi, A.Morita, N.Tohge, T.Minami. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 344 (1990)
287. Заявка 63-151669 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 195959n (1988)
288. M.Naito. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 1106 (1987)
289. *Design News(USA)*, 93 (1990); *Бюл. иностр. научно-технической информации*, **28**, 39 (1990)
290. Заявка 1-183445 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 83072e (1990)
291. Заявка 2-221184 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 117892k (1990)
292. Е.В.Сидаш, В.Н.Беляцкий, С.Н.Мальченко, Г.А.Браницкий, С.В.Баран, В.В.Понарядов. *Вестн АН БССР. Сер. хим. наук*, (6), 31 (1988)
293. М.И.Ивановская, В.В.Романовская, Г.А.Браницкий, Л.С.Ивашкевич. *Журн. физ. химии*, **68**, 232 (1994)

PERSPECTIVES OF APPLICATIONS OF ALKOXIDE SOL-GEL PROCESS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

Yu.M.Rodionov, E.M.Slyusarenko, V.V.Lunin

*State Scientific and Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
38, Sh. Enthusiastov, 111123 Moscow, Fax +7 (095)273-1328,
Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095)939-071*

Main principles, peculiarities, advantages and disadvantages of the employment of alkoxide sol-gel process in the oxide heterogeneous catalysts and carries production are surveyed.

Bibliography — 293 references.

Received 12th March 1995