

*Л. Б. ШАПОВАЛОВА, Б. Т. ТУКТИН,  
Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, З. Б. СҰЛТАМҰРАТОВА, И. С. ЧАНЫШЕВА*

## **КӨМІРТЕГІ ҚОС ТОТЫҒЫН $\text{Cu-SЖЭ/Al}_2\text{O}_3$ – КАТАЛИЗАТОРЫНДА ГИДРЛЕУ ЖӘНЕ АДСОРБЦИЯЛАУ**

Көміртегі қос тотығын гидрогенизациялауда  $\text{Cu-SЖЭ/Al}_2\text{O}_3$  катализаторының адсорбциялық және каталикалық қасиеттері зерттелген.  $\text{CO}_2$  гидрогенизациялаудағы негізгі өнім метанол болып табылады.  $\text{CO}_2$ -нің конверсиялану дәрежесі және катализатор талғампаздығы  $\text{Cu-SЖЭ}$  қатынасымен және процесті жүргізу жағдайларымен анықталады. Процеске СЖЭ енгізу бөлшектердің биметалдық құрамды катализатор бетінде ұсақталуына әкелетіндігі көрсетілген. Иқ сәулеленуін қолданумен  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2+\text{H}_2$  адсорбциясы зерттелген. Алынған мәліметтер негізінде  $\text{CO}_2$ -нің активтелуі  $\text{CO}_2 > \text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$  бағыты бойынша немесе ассоциативті механизммен  $[\text{COO}]_{\text{адс}}$  түзілуі арқылы жүретіні анықталды.

Қазіргі уақытта шешуді қажет ететін экологиялық маңызды мәселелердің біріне атмосферада  $\text{CO}_2$ -нің жинақталуы кіріп отыр. Химиялық өндірісі саласында  $\text{CO}_2$ -нің шектеулі қолданылуы оның химиялық инерттілігіне байланысты болып отыр, себебі онда оттек атомдары көміртегімен тығыз байланысқан.  $\text{CO}_2$  негізіндегі өнеркәсіптік синтездер айтарлықтай көп емес, оларға: салицил қышқылы, мочевина және олардың туындыларын, органикалық

тұйық тізбекті карбонаттар өндірістері кіреді.

$\text{CO}_2$  химиясының кілт дамуы осыдан он жыл бұрын бірнеше ғылыми топтардың көміртегі қос тотығының ауыспалы металдар комплексімен әрекеттесуін жүйелі зерттеулерінен басталды.

Химиялық тұрғыдан қарағанда  $\text{CO}_2$  көміртегінің толығынан тотыққан қосылысы, сондықтан оның химиялық өзгеріске ұшырауы тек тотықсызданды-

ру арқылы жүреді. Көміртегі қос тотығын тотықсыздандыру кезінде химиялық синтездерде метан, метанол және басқа да өнімдер алуға болады.

Егер бастапқы шикізаттың бірі болып табылатын сутегі көзі арзан болса метанолды көміртегі қос тотығын гидрлеу арқылы алған тиімді болады. Бұл салада айтарлықтай жетістіктерге жетуге сутегі молекуласын және көміртегі қос тотығын жұмсақ жағдайда активтеуге мүмкіндік беретін гетерогенді көпкомпонентті каталитикалық жүйелерді жасау және қолдану жол ашады.

Жұмыста  $\text{CO}_2$ -нің нанокұрылымды биметалдық  $\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторында гидрогенизациялану процесі зерттелген.

### ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Көміртегі қос тотығының гидрогенизациялану процесі  $\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторында активті фаза компоненттерінің  $\text{Cu} : \text{СЖЭ} = 9:1, 1:1, \text{ и } 1:9$  әртүрлі қатынастарында зерттелді.  $\text{CO}_2$ -нің гидрленуі ағымды қондырғыда реакция ( $T_{\text{тәж}}$ ) температурасының  $473\text{-}773\text{K}$  аралығында,  $0,1$  Мпа қысым астында,  $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:4$ , бастапқы заттар қоспасының берілу жиі беру жылдамдығы  $= 150 \text{сағ}^{-1}$  жағдайында жүргізілді.

Катализаторлар тасымалдағышты металл тұздарының сулы ерітінділерімен сіңдіру әдісі арқылы дайындалып, әрі қарай сутегі ағымында  $773\text{K}$  температурада 3 сағат бойы өңделді. Тәжірибе алдында катализатор реакторда процеске сәйкес температураларда сутегімен ( $T_{\text{тот}}$ ) тотықсыздандырылды.

$\text{CO}_2$  және сутегінің реакцияға қажет шығыны “Газохром -3101” хроматографы арқылы бақыланып отырылды.

Реакция нәтижесінде түзілген өнімдер өлшемі  $350 \times 0,5 \text{см}$ , SEPARON-BD фазасымен толтырылған коланкада ЛХМ-8 хроматографында анализделінді.

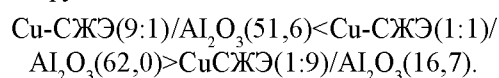
$\text{CO}_2$  және  $\text{CO}$  адсорбция механизмін зерттеу үшін ИҚ-сәулелену әдісі қолданылды. Биметалдық  $\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторының активті орталықтарының күйі және құрылымы физикалық-химиялық әдістері: ИҚ-сәулелену, электронды микроскопия және электрондар дифракциясы көмегімен зерттелді [1-6].

### НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ҚОРЫТЫНДЫЛАУ

$\text{CO}_2$  және сутегінің әртүрлі құрамдағы  $\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторында  $473\text{-}773\text{K}$  температура аралығында әсерлесуі негізінен метанол түзілуіне әкеледі. Сонымен қатар катализатта этанол және диметил эфиірі болады. Катализатордың талғампаздығы мен түзілетін өнімдер құрамы катализатордағы

мыс және сирек жер элементтерінің қатынастарына, процесі жүргізу жағдайларына тәуелді.

Бірдей жағдайларда ( $T_{\text{тот}} = 723\text{K}$ ,  $T_{\text{тәж}} = 623\text{K}$ ) катализатордың активті фазаларының құрамындағы мыс мөлшерінің  $90\%$  дан  $10\%$ -ға дейін төмендеуі  $\text{CO}_2$  конверсиялану дәрежесінің мынадай қатарда (%) өзгеруіне әкеледі:



Метанолдың ең жоғарғы шығымы ( $92,0\%$ )  $\text{Cu-SЖЭ}(1:1)/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторында байқалады, ал активті фазасының құрамында  $\text{Cu}$  мөлшері  $90$  және  $10\%$  болғанда  $\text{CH}_3\text{OH}$  шығымы  $53,7$  және  $52,5\%$  құрайды.

Айта кететін жағдай көміртегі қос тотығының гидрленуі кезінде  $\text{CO}_2$  бетінің көмірленуі байқалмайды.

$\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторында  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  қоспасының  $303\text{-}573\text{K}$ -де адсорбциялануы кезінде алынған ИҚ-спектрінде  $2390\text{-}2320 \text{см}^{-1}(\text{CO}_2_{\text{адс}})$ ,  $2130 \text{см}^{-1}(\text{M}^{\text{H}} \text{CO})$  және  $1600\text{-}1250 \text{см}^{-1}$  ж.ж. (формиатты құрылымдар) байқалды. Биметалдық  $\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторлары қасиеттерінің әртүрлілігі олардың құрамына кіретін мыс және СЖЭ құрылымы мен гетероядролы бөлшектерінің құрамының да әртүрлі болатындығымен байланысты. Электронды микроскопия, электрондар дифракциясы әдістерін үйлестіре отырып зерттеу,  $\text{Cu-SЖЭ}(9:1)/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы бетінде бірқалыпты таралмаған, мөлшері  $d \gg 6,0\text{-}8,0 \text{нм}$  болатын  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  бөлшектері үстем екені және  $d \sim 50\text{E} \text{AlCu}_3$  – бөлшектер кездесетіндігін анықтады. СЖЭ ұсақ бөлшектер ( $d \gg 5,0\text{-}8,0 \text{нм}$ ) шоғырын түзіп, тотыққан күйде болады.

Биметалдық катализатор құрамында СЖЭ концентрациясының  $50\%$ -ға дейін артуы дисперстіліктің өсуімен және бөлшектер құрылымының өзгеруімен қатар жүреді.  $\text{Cu-SЖЭ}(1:1)/\text{Al}_2\text{O}_3$  бетінде құрылымның екі түрі болады. Олардың біріне жоғарыдисперсті ( $\sim 2,5 \text{нм}$ ) бөлшектерден құралған  $d \sim 100 \text{нм}$  агрегаттардың түзілуі тән. Микродифракциялық зерттеулер агрегаттар құрамында СЖЭ тотықтарымен қатар  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  болатындығын көрсетті. Екінші түрі катализатор бетінде бірқалыпты таралған және жоғарыдисперсті ретімен орналасқан бөлшектерден ( $\gg 2,5\text{-}5,0 \text{нм}$ ) тұратын  $d \Theta 400\text{E}$  тамшытәрізді құрылымды көрсетті. Бұл құрылымдар СЖЭ тотықтары сияқты  $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{P}_3\text{Э}_6$  қосылыстары идентифицирленген және де дисперсті бөлшектерден тұратын ( $d \gg 3,0\text{-}5,0 \text{нм}$ )  $d \gg 40,0 \text{нм}$   $\text{Cu}_2\text{O}$  жеке ассоциаттар

кездеседі.

Cu-CЖЭ/ $Al_2O_3$  катализаторының құрылымы мен бетінің күйін электрондық микроскопия және СО-ны зонд молекула ретінде қолданылған Иқ сәулелену зерттеулері нәтижелерінде өзара жақсы сәйкестік бар. 303-673К аралығында беттік аудан металдардың тотыққан күйіне ие болады. Мысалы, 303К-де  $CO_{адс}$  Иқ спектрінде Cu-CЖЭ(1:1)/ $Al_2O_3$  катализаторында интенсивті ж.ж. 2190, 2120 және әлсізрек 2040, 2000  $cm^{-1}$  ж.ж. бар. Авторлар [6] нәтижелері бойынша 2190 және 2120  $cm^{-1}$  ж.ж.  $M^{n+}$ -орталықта сызықты адсорбцияланған СО-ға, ал 2040 және 2000  $cm^{-1}$  ж.ж.  $M^0$ -орталықта адсорбцияланған СО-ға жатады. Катализаторды 473К-де сутегімен тотықсыздандырылғаннан және көміртегі тотығымен өндегеннен кейін Иқ-спектрінде интенсивті ж.ж. 2160  $cm^{-1}$  ( $M^{n+}CO$ ) және өте әлсіз ж.ж. 2090  $cm^{-1}$  ( $M^0CO$ ) пайда болады. СО-ның адсорбциялану температурасын жоғарылату  $M^0$ -орталығында  $CO_{адс}$  жататын ж.ж. жойылуына әкеледі. Иқ-спектрінде  $M^{n+}CO$ -ға және 2190, 2180, 2110  $cm^{-1}$  ж.ж. анықталды.

Cu-CЖЭ(1:1)/ $Al_2O_3$  катализаторы қатысында процесті жүргізу жағдайларының  $CO_2$ -нің конверсия дәрежесі мен метанол шығымына әсері зерттелді.  $T_{тог} = T_{тәж}$  523К кезінде  $CO_2$ -нің айналу дәрежесі – 23,8% тең болады (кесте). Реакция өнімдері құрамында диметил эфирі (2,4%), метанол (84,0%) және этанол (13,6%) болды.  $T_{тог} = T_{тәж}$  623К-ге дейін жоғарылағанда  $CO_2$  конверсиясы 10,9%-ға дейін төмендейді. Метанол мөлшері тәжірибе жүзінде өзгермейді – 84,2% тең, бірақ диметил эфирінің мөлшері (ДМЭ) 10,6%-ға дейін өсіп, бірақ этанол үлесінің 5,2%-ға төмендейді. Реакция температурасы 773К-ге дейін жоғарылағанда  $CO_2$ -ның

конверсиясы 21,1%-ға артады. Бұл жағдайда метанол шығымы 62,0%, этанол – 35,1%, диметил эфирінің – 2,9%.

Процесс температурасының 523К-нен 573К-ге дейін жоғарылағанда ( $T_{тог} = 673K$ )  $CO_2$  конверсия дәрежесі 18,6-ден 31,7%-ға артады, бірақ содан кейін ол 18,3%-ға дейін ( $T_{тог} = 673K$ ) төмендейді. Реакция температурасының 523-тен 673К-ге ( $T_{тог} = 673K$ ) өзгеруі метанол шығымына 89,5-92,9%, іс жүзінде әсер етпейтіндігін айта кету керек, сол кезде этанол шығымы 7,6-дан 4,4%-ке төмендеп, ал диметил эфирі шығымы 2,9-дан 4,8%-ға дейін ғана артады.

Cu-CЖЭ(1:1)/ $Al_2O_3$  катализаторды тотықсыздандыру температурасының ( $T_{тәж} = 623K$ )  $CO_2$ -нің гидрогенизация процесіне әсерін зерттегенде  $T_{тог}$  673-тен 773К-ге артуымен  $CO_2$  конверсия дәрежесі 19,3%-дан  $T_{тог} = 673K$  жағдайында 62,0%-ға (773К) дейін артатындығы анықталды.  $CO_2$  конверсия дәрежесінде метанол шығымы симбатты өзгереді:  $CH_3OH$ -тың жоғары мөлшері  $T_{тог} = 723K$  ( $T_{тәж} = 623K$ ) кезінде түзіледі және 92,0%-ға жетеді.  $T_{тог}$  673-тен 773К-ге жоғарылағанда этанол шығымы 5,8-ден 12,4%-ға артады, ал диметил эфирі 4,3-тен 2,3%-ға төмендейді.

Иқ-спектроскопиямен әртүрлі температураларда ( $T_{адс} = 623K$ ) тотықсыздандырылған Cu-CЖЭ/ $Al_2O_3$  – катализаторы бетінде сутегі қатысында хемосорбцияланған, көміртегі қос тотығының күйі зерттелді.  $CO_2$ -нің Иқ-спектрінде, 773К кезінде тотықсыздандырылып, адсорбцияланған және ауада сақталған Cu-CЖЭ(1:1)/ $Al_2O_3$  катализаторында (баптақы үлгі) 2400, 2380, 2320, 2290, 2250, 1600 және 1340  $cm^{-1}$  ж.ж. анықталды. [7] сәйкес ж.ж. 2400-2250  $cm^{-1}$  аумақтарында хемосорбцияланған  $CO_2$ -нің

Кесте

$CO_2$  ні Cu-CЖЭ(1:1)/ $Al_2O_3$  – катализаторында гидрлеу

Шарттары		$CO_2$ конверсиясы, %	Реакция өнімдері, салыст. %		
$T_{в}$ , К	$T_{оп}$ , К		ДМЭ	Метанол	Этанол
523	523	23,8	2,4	84,0	13,6
573	573	18,2	3,2	82,1	14,7
623	623	10,9	10,6	84,2	5,2
673	673	18,3	4,8	90,8	4,4
723	723	15,6	16,1	30,5	53,4
773	773	21,1	2,9	62,0	35,1
673	523	18,6	2,9	89,5	7,6
673	573	31,7	2,1	90,7	7,2
673	623	19,3	4,3	89,9	5,8
573	623	27,3	3,1	92,8	4,1
723	623	62,0	4,7	92,9	2,4
773	623	22,4	2,7	84,9	12,4

сипаттайды, 1600-1340  $\text{см}^{-1}$  аумақтарындағы ж.ж. формиатты құрылымға жатады. Вакуумдегеннен кейін в Иқ-спектрінде 1450  $\text{см}^{-1}$  ж.ж. болады.

Катализаторды тотықсыздандыру температура-сын 573К-де тотықсыздандырғанда Иқ-спектрінде ж.ж. 2390, 2340, 2320 ( $\text{CO}_{2\text{адс}}$ ) және кең ж.ж. 1600-1359  $\text{см}^{-1}$  аумақтарында (формиатты құрылым) анықталды. Формиатты құрылым бетпен берік байланысқан және 2390-2320  $\text{см}^{-1}$  ж.ж. на қарағанда вакуумдеу кезінде жойылмайды.

673К-де тотықсыздандырылған  $\text{Cu-SЖЭ}$  (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторында хемосорбцияланған көміртегі қос тотығы Иқ-спектрінде 2320  $\text{см}^{-1}$  ж.ж. және кең ж.ж. 1600-1300  $\text{см}^{-1}$  табылды. Со-нымен қатар,  $\text{CO}_{\text{адс}}$  сипаттайтын  $\text{M}^{n+}$ - орталығымен сызықты байланысқан интенсивті ж.ж. 2130  $\text{см}^{-1}$  пайда болады.

Сонымен, Иқ-спектроскопиялық зерттеулері жоғары температурада  $\text{CO}_2$  молекуласы ассоциативті әрі, диссоциативті механизм ( $\text{CO}_2 > \text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ ) бойынша да хемосорбцияланатындығын көр-сетеді.

Иқ-спектрінде  $\text{M}^0$  және  $\text{M}^{n+}$  орталықтарында  $\text{CO}_2$  адсорбциясы кезінде құрамында оттегі бар қосылыстардың түзілуіне карбонат-карбоксилат құрылымдарының қатысатындығын білдіреді.

$\text{Cu-SЖЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -де хемосорбцияланған  $\text{CO}_2$  Иқ-спектрінде 3600-300  $\text{см}^{-1}$  ж.ж. болды [7] сәйкес ОН-тобына жатқызуға болатындығын айқан жөн. Бұл ж.ж. орналасуының әртүрлі мағыналары олардың беттік ауданмен байланысу энергияларының әртүрлілігін көрсетеді.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1976. 326 с.
2. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1960. 290 с.
3. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.

М.: Мир, 1972. 229 с.

4. Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наукова думка, 1975. 219 с.

5. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК-спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  //Ж.физ.химии. 1989. №4. С. 978-984.

6. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. 1980. Т.21. №6. С.1523-1529.

7. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.

#### Резюме

Исследованы адсорбционные и каталитические свойства  $\text{Cu-PЗЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторов гидрогенизации диоксида углерода. При гидрогенизации  $\text{CO}_2$  основным продуктом является метанол. Степень конверсии  $\text{CO}_2$  и селективность катализатора определяются соотношением  $\text{Cu-PЗЭ}$  и условиями ведения процесса. Показано, что введение РЗЭ способствует диспергации час-тиц на поверхности биметаллического  $\text{Cu}$ -содержащего катализатора. С применением ИК-спектроскопии изучена адсорбция  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2+\text{H}_2$ . На основании полученных данных установлено, что процессе активации  $\text{CO}_2$  протекает в основном по направлению  $\text{CO}_2 > \text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$  или по ассоциативному механизму с образованием  $[\text{COO}]_{\text{адс}}$ .

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,  
г. Алматы  
Поступила 04.06.2007 г.