

УДК 541.128.13;665.644.26

Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Б.Т. ТУКТИН,
З.Б. СУЛТАМУРАТОВА, Р.И. ЕГИЗБАЕВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА

ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕДЬ-ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА Al_2O_3

Исследован процесс гидрогенизации диоксида углерода на биметаллических Cu–Zn, нанесенных на Al_2O_3 , катализаторах с различным соотношением компонентов активной фазы ($\text{Cu} : \text{Zn} = 9:1$, 1:1 и 1:9). Установлено, что гидрирование диоксида углерода на $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ – катализаторах сопровождается образованием $\text{C}_{1-\text{C}_{4+}}$ – кислородсодержащих соединений: спиртов, кислот и простых эфиров. С помощью комплекса физико-химических методов: ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции электронов изучены структура и состояние активных центров биметаллических Cu–Zn-катализитических систем, нанесенных на Al_2O_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Потребление ископаемого углеродсодержащего сырья в последние годы быстро возрастает. Значительная часть его используется для получения энергии и лишь небольшая доля – как сырье для синтеза химических продуктов. При сжигании любого вида ископаемого топлива образуется эквивалентное количество CO_2 . Его концентрация в атмосфере Земли год от года увеличивается, усиливая «парниковый» эффект, приводящий к глобальному изменению климата на планете. Диоксид углерода утилизируется при фотосинтезе в растениях с участием солнечного света. Однако выбросы его в результате хозяйственной деятельности человека значительно превышают расход. Причем, локальные выбросы оказывают глобальное действие на состояние атмосферы Земли.

Снижение выбросов CO_2 может быть достигнуто с помощью нескольких методов: создание энергосберегающих технологий и снижение количества используемых углеродсодержащих топлив; поглощение диоксида углерода водой и сброс соответствующих вод в окружающую среду; использование диоксида углерода в качестве источника углерода для химических процессов в химической промышленности [1-5].

В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на создание катализаторов и разработку новых катализитических способов вовлечения диоксида углерода в реальные процессы для получения ценных химических продуктов: узких фракций углеводородов

и различных кислородсодержащих соединений, что является важным для решения некоторых фундаментальных и практических задач.

Ранее нами было изучено поведение $\text{Cu} - \text{PZ}$ / Al_2O_3 -катализаторов в процессе гидрогенизации CO_2 . В данной работе исследованы адсорбционные и катализитические свойства $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, промотированных цинком, при гидрогенизации диоксида углерода [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ с различным соотношением компонентов активной фазы ($\text{Cu} : \text{Zn} = 9:1$, 1:1 и 1:9), готовили методом пропитки носителя водными растворами азотокислых солей цинка и меди с последующей обработкой в токе водорода при 500°C в течение 3 ч. Перед опытом катализаторы восстанавливали водородом в реакторе при различных температурах (t_b).

Изучение реакции гидрогенизации диоксида углерода на $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах проводили в установке проточного типа при варьировании температуры восстановления катализатора (t_b) и температуры реакции ($t_{\text{оп}}$) в интервале 200–500°C. Соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:4$, скорость подачи рабочей смеси = 150 ч^{-1} , давление = 0,1 МПа. Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 350·0,5 см, заполненная SEPARON –BD и хроматографе «Газохром», колонки, заполненные молекулярными ситами.

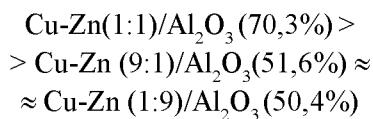
Для изучения механизма адсорбции CO_2 и водорода были использованы методы ИК-спект-

троскопии и температурно-программированной десорбции. Структура и состояние активных центров биметаллических Cu– Zn /Al₂O₃-катализаторов исследованы с помощью комплекса физико-химических методов: ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и микродифракции [7-10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие диоксида углерода и водорода на Cu-Zn, нанесенных на Al₂O₃, катализаторах различного состава в интервале температур 200-500°C приводит к образованию C₁–C₄₊ – кислородсодержащих соединений (спиртов, кислот и эфиров). Селективность действия и состав образующихся продуктов зависят от соотношения меди и цинка в катализаторе.

В равных условиях (400°C) конверсия CO₂ зависит от количества цинка в составе катализатора, снижаясь в следующей последовательности:



При температуре 400°C на Cu-Zn (1:9)/Al₂O₃ образуется 61,8% C₁-C₃ - и 38,2 % C₄₊-оксигенатов. В этих же условиях на Cu-Zn (1:1)/Al₂O₃ выход C₁-C₃ – кислородсодержащих соединений уменьшается до 43,4%, а C₄₊ – возрастает до 56,6%. При увеличении концентрации меди до 90% в составе активной фазы биметаллического Cu-Zn /Al₂O₃ катализатора выход легких C₁-C₃-оксигенатов падает до 20,2 %, тогда как содержание C₄₊ – соединений резко возрастает, достигая 79,9%, т.е. в присутствии высоких концентраций меди в катализаторе усиливаются полимеризационные процессы с участием углерод-углеродного взаимодействия на каталитической поверхности.

Различие в свойствах биметаллических Cu-Zn /Al₂O₃ – катализаторов связано с образованием поверхностных различных по структуре гетероядерных наноразмерных частиц.

С помощью метода электронной микроскопии установлено, что на поверхности Cu– Zn (9:1)/Al₂O₃ – катализатора присутствуют высокодисперсные равномерно распределенные структуры с d < 0,5-0,7 нм, образованные более мелкими частицами, в состав которых входят двухвалентный цинк и одновалентная медь. Подобные струк-

туры указывают на образование высокодисперсных моно и биметаллических кластеров – ассоциатов, в которых металлы – компоненты активной фазы находятся в различном валентном состоянии: как восстановленном, так и окисленном [11-14]. Кроме того, обнаружены единичные пластинчатые частицы в-Zn(OH)₂ с d ≈ 10,0 нм и сложные высокодисперсные образования, идентифицированные как смесь в-Zn(OH)₂ и в-CuAlO₂. На поверхности Cu– Zn (1:1)/Al₂O₃ преобладают агрегаты с d ≈ 10,0 нм, состоящие из высокодисперсных частиц (d < 0,5 нм), содержащих одновалентную медь в смеси с ZnO. Структура Cu– Zn (1:9)/Al₂O₃ катализатора весьма неоднородна. Для каталитической системы, содержащей 90,0% цинка характерно присутствие рыхлых агрегатов, по краю которых располагаются полупрозрачные частицы пластинчатого типа с d ≈ 5,0-10,0 нм, идентифицированные как Cu₄O₃. Имеются скопления (d ≈ 100,0 нм) небольших плотных частиц с d ≈ 5,0 нм, состоящих из AlCu₄ и ZnO, и частицы с d ≈ 3,0-5,0 нм в-Zn(OH)₂ с вкраплениями Cu₂O. Кроме того, обнаружены полупрозрачные структуры с d ≈ 5,0-7,0 нм, образованные частицами, в состав которых входят Cu₂O, CuO и г - Cu₅Zn₈.

Данные электронной микроскопии подтверждаются результатами ИК-спектроскопического изучения адсорбции оксида углерода, являющегося молекулярным зондом для определения состояния металлов активной фазы катализаторов [7-10]. В ИК-спектрах CO, адсорбированного на поверхности Cu-Zn(9:1)/Al₂O₃-катализатора в интервале 200-300°C присутствуют п.п. 2160, 2105 cm⁻¹, соответствующие линейным структурам CO_{адс} взаимодействующими с Mⁿ⁺-центраторами и п.п. в области 3700-3000 cm⁻¹, характерные для концевых OH-групп. Кроме того, обнаружена п.п. 1600 cm⁻¹, характерная для присутствия формиатных структур.

Увеличение количества цинка в составе катализатора до 50% (Cu-Zn(1:1)/Al₂O₃) приводит к изменению адсорбционных характеристик оксида углерода. Наряду с п.п. 3700-3000, 2160, 2105, 1600 и 1230 cm⁻¹, появляются п.п. 2000 cm⁻¹, 1560, 1480 cm⁻¹. Полоса поглощения 2000 cm⁻¹ соответствует линейной адсорбции молекулы CO на M⁰-центратах. Согласно [8-10], п.п. 1560 и 1480 cm⁻¹ относятся к колебаниям группы [COO⁻] и формиатным структурам.

Таблица 1. Температурно-программированная десорбция водорода с поверхности Cu-Zn/Al₂O₃-катализаторов

Соотношение Cu:Zn	Количество десорбированного водорода, ммоль Н ₂ /г катализатора					УН ₂ *
	1	2	3	4	5	
9:1	0,027 (290°C)	-	0,196 (525°C)	0,096 (610°C)	0,105 (685°C)	0,424
1:1	0,025 (275°C)	0,032 (380°C)	0,129 (505°C)	0,095 (555°C)	0,064 (685°C)	0,354
1:9	0,052 (240°C)	-	0,107 (500°C)	0,079 (585°C)	0,075 (690°C)	0,313

*Суммарное количество десорбируемого водорода

В ИК-спектре СО_{адс} на Cu-Zn(1:9)/Al₂O₃ обнаружены п.п. 3700-3000 см⁻¹ (ОН-группы) 2170, 2120, 2100 см⁻¹ (Mⁿ⁺-CO_{адс}), 1580, 1430 формиатные и (COO^{-адс})-структуры. Необходимо отметить, что с увеличением концентрации цинка до 90% имеет место снижение степени восстановленности поверхностных М-центров: в ИК-спектре СО_{адс}, адсорбированного на Cu-Zn(1:9)/Al₂O₃-катализаторе, исчезает п.п. 2000 см⁻¹, характерная связь M⁰-CO.

Вероятно, на поверхности Cu-Zn-катализаторов существует несколько типов моно- и биметаллических наноразмерных кластерных структур, в которых металлы находятся как в окисленном, так и восстановленном состоянии. Не исключена возможность экранирования части цинка медью, т.к. медь обладает низкой поверхностной энергией и для нее характерна способность сегрегировать на поверхность других металлов- компонентов каталитических систем. Эти положения подтверждены в работах [11- 14].

С помощью методов температурно-программированной десорбции и ИК-спектроскопии проведено исследование адсорбционных свойств Cu-Zn/Al₂O₃-катализаторов по отношению к водороду и диоксиду углерода (таблица 1).

Результаты исследования температурно-программированной десорбции водорода (ТПД) представлены в таблице 1. Из полученных данных следует, что поверхность Cu-Zn/Al₂O₃-катализаторов энергетически неоднородна по отношению к водороду и зависит от соотношения Cu/Zn.

Термодесорбционные исследования показали, что водород на поверхности Cu-Zn(9:1)/Al₂O₃-катализатора находится в четырех формах, которым соответствует четыре максимума на ТПД- кривой: с T_{дес}^{max} = 290, 525, 610 и 685°C,

количество десорбирующегося водорода составляет 0,027; 0,196; 0,096 и 0,105 ммоль Н₂/г катализатора. Суммарное количество десорбированного водорода достигает 0,424 ммоль Н₂/г катализатора.

Снижение концентрации меди до 50% в составе катализатора существенно влияет на его адсорбционные характеристики по отношению к водороду. На термодесорбционной кривой Cu-Zn(1:1)/Al₂O₃ имеется пять участков, соответствующих десорбции различных форм водорода с максимумами десорбции при 275°, 380°, 505°, 555°, 685° их количество составляет 0,025; 0,032; 0,129; 0,095; 0,064 ммоль Н₂/г катализатора соответственно. Суммарное количество десорбированного водорода равно 0,354 ммоль Н₂/г катализатора.

Кроме того, имеется еще один максимум на ТПД- кривой с t_{дес}, равной 905°C. Однако, при температурах ≥905°C не исключено протекание реадсорбции Н₂ и окислительно-восстановительных переходов в поверхностных структур биметаллического катализатора.

Дальнейшее уменьшение концентрации меди в составе катализатора до 10% сопровождается снижением суммарного количества десорбирующегося водорода до 0,313 ммоль Н₂/г катализатора. Спектр хемосорбции водорода меняется. На ТПД-кривой присутствуют максимумы с T_{дес}, равной 240° (0,052 ммоль Н₂/г), 500° (0,107 ммоль Н₂/г), 585°C (0,079 ммоль Н₂/г) и 690°C (0,075 ммоль/г). Суммарное количество десорбированного водорода равно 0,313 ммоль Н₂/г катализатора.

Сравнение количества десорбированного водорода с составом биметаллических катализаторов показывает, что водород активируется на Си-центрах, количество которых уменьшается по мере снижения содержания меди.

Следует обратить внимание, что с увеличением добавки цинка в состав Cu-Zn/Al₂O₃ от 10,0 до 90,0% наблюдается снижение энергии связи водорода с активными центрами катализаторов, об этом свидетельствует смещение температуры максимумов десорбции в область более низких температур. Например, температура максимума десорбции наиболее слабосвязанного водорода (форма 1) смещается от 290 до 240°C, а его количество увеличивается почти в два раза от 0,027 до 0,052 ммол H₂/г катализатора. На него долю приходится 16, 6% от общего количества адсорбированного водорода, тогда как на катализаторах Cu-Zn(9:1)/Al₂O₃ и Cu-Zn(1:1)/Al₂O₃ эта величина колеблется в пределах 6,3-6,1%.

В ИК-спектрах CO₂, адсорбированного на Cu-Zn (9:1)/Al₂O₃-катализаторе, имеются п.п. 2390, 2305 см⁻¹ (CO_{2адс}) и 1600, 1480 см⁻¹, относящиеся к формиатным структурам (HCOH) и [COO⁻] [7,8]. На поверхности Cu-Zn (1:1)/Al₂O₃ характер адсорбции CO₂ изменяется: п.п. 2390, 2305 и 1480 см⁻¹ смещаются до 2370, 2330 и 1500 см⁻¹ соответственно. Положение п.п. 1600 см⁻¹ сохраняется. Кроме того появляются п.п. 2100 и 1900 см⁻¹, характеризующие линейную и мостиковую адсорбцию молекулы CO_{адс} на Mⁿ⁺- и M⁰ соответственно. Это свидетельствует о диссоциации молекулы диоксида углерода на поверхности Cu-Zn (1:1)/Al₂O₃ по схеме: CO₂ > COадс + Оадс. При адсорбции CO₂ на поверхности Cu-Zn (1:9)/Al₂O₃ обнаружены п.п. 2360, 2310, 1600 и 1320 см⁻¹, которые смещаются в область более высоких энергий связи по сравнению с Cu-Zn (9:1)/Al₂O₃ за исключением п.п. 1600 см⁻¹, характерной формиатной структуре. Анализ данных ИК-спектроскопии адсорбированного CO₂ показывает, что адсорбция CO₂ на поверхности Cu-Zn-катализаторов протекает как по ассоциативному, так и по диссоциативному механизму. Следует отметить, для Cu-Zn/Al₂O₃-катализаторов характерно присутствие п.п. в области 3700-3000 см⁻¹ (концевые OH-группы).

Наблюдаемые изменения адсорбционных характеристик водорода и диоксида углерода связаны с изменением структуры и состояния активных центров Cu-Zn/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением металлов активной фазы.

Анализируя результаты исследования физико-химических, адсорбционных и катализических свойств Cu-Zn - катализаторов гидрогенизации диоксида углерода можно сделать вывод, что активной фазой биметаллической системы является медь. Цинк участвует в образовании высокодисперсных кластерных структур, включающих медь, генерируя новые активные центры реакции. Снижение энергии связи водорода с активными центрами на биметаллических катализаторах приводит к возрастанию направления образования более высокомолекулярных оксигенатов. В этом процессе принимают участие формиатные структуры, склонность которых к димеризации и полимеризации известна из литературных данных [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Farla J.C.M., Hendriks C.A., Blok K. Carbon dioxide recovery from industrial processes // Climat. Change. –1995. –Vol.29, №4. –P.436.
2. Yin X. Recovery and chemical utilization of carbon dioxide from fossil-fuel burning industrial sources // J. Environ. Sci. –1995. –Vol.7, №2. –P.129.
3. Edwards J. H. Potential sources of CO₂ and options for its large-scale utilization now and in the future // Catal. Today. –1995. –Vol.23, №1. –P.59.
4. Мусеев И.И. Проблемы и перспективы химии С₁// Тезисы докл. 6-й Международ. конф. «Наук. хим. технол.». –Москва, 1999. –С.21-23.
5. Розовский А.Я. Физико-химические аспекты утилизации CO₂ // Журнал физ. химии. –1996. –Т.70, №2. –С.199-207.
6. Шаповалова Л.Б., Туктун Б.Т., Закумбаева Г.Д., Султамуратова З.Б., Чанышева И.С. Адсорбция и гидрирование диоксида углерода на Cu-PЗЭ/Al₂O₃-катализаторах // Известия НАН РК. Сер. хим. -2007. -№3. -С.6-9.
7. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. М.: Наука, 1960. с. 290.
8. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. –1980. –T.21, №6. –С.1523-1529.
9. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК-спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/Al₂O₃ // Журнал физической химии. –1989. –№4. –С.978-9894
10. Паукшитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. –Наука СО РАН, 1992. –253с.
11. Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Structure of bimetallic cluster. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

study of Ru-Cu clusters // J. Chem. Phys. - 1980. - V.72, № 9. - P.4832-4844.

12. Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Application of EXAFS in catalysts. Structure of bimetallic cluster catalysts // Catal. Rev. - 1984. - V.26, № 1. -P.81-140.

13. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б., Омаров Ж.Т., Куанышев А.Ш. и др. Влияние способа приготовления на структуру и свойства Ru-Cu/ Al_2O_3 –катализаторов // Журнал прикладной химии.-1991. -№5.- С. 1017-1028

14. Okuhara T., Jin T., Shou Y. Activated hydrogen chemisorption on Ru-Cu/SiO₂ bimetallic substrates // J. Phys. Chem. - 1988. - V.92, № 4. - p.4141-4147.

15. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы.-Алма-Ата.: Наука, 1978. с. 302 с.

Резюме

Көміртегі қос тотығының Al_2O_3 -ке отырғызылған биметалдық Cu-Zn катализаторларының белсенді фаза компоненттерінің (Cu:Zn=9:1,1:1 және 1:9) әртүрлі қатынастарында гидрогенизациялау процесі зерттелген. Көміртегі қос тотығын Cu-Zn/ Al_2O_3 катализаторында гидрлеу $\text{C}_1\text{-C}_{4+}$ - спирттер, қышқылдар және қарапайым эфирлер түзілуімен жүретіндігі анықталған. Физика-химиялық әдістер кешені: ИК-сәулелену, электронды микроскоп және электрондар дифракциясы көмегімен Al_2O_3 -ке отырғызылған катализикалық жүйе биметалдық Cu-Zn белсенді орталығының құрылымы және күйі зерттелді.

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

Поступила 26.09.2008 г.