

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,  
Алматы қ.)

## НИКЕЛЬ-МЫС-ХРОМҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАН АДСОРБЦИЯЛАНҒАН ОТТЕГІНІҢ ТЕРМОДЕСОРБЦИЯЛАНУЫ

### Аннотация

Мақалада температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен Ni-Cu-Cr/ $(\gamma+\theta)$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының оттек бойынша адсорбциялық қасиеттері зерттелді. Термодесорбция спектрінде 773, 923К-де қисық иілімдер және 1023К-де максимум, адсорбцияланған оттегінің (670-870К, E<sub>дес</sub> = 88-89 кДж/моль) десорбциясына және Ni, Cu тотықтарының (870-1070К, E<sub>дес</sub>=100-128кДж/моль) Cu<sub>2</sub>O, Ni<sub>2</sub>O-ға дейін, одан әрі аралас тотықтар мен алюминаттардың ыдырауынан, мөлшері (>1073К, E<sub>дес</sub>=140-144кДж) 1473К-де қыздырғанда күрт азаятындығы көрсетілді. CH<sub>4</sub>-тің CO<sub>2</sub>-ге дейін тотығу реакциясындағы белсенділігі біраз төмендеген Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын >973-1223К-де H<sub>2</sub>-мен тотықсыздандыру әдісі жасалды.

**Кілт сөздер:** катализатор, термодесорбция, тотығу, оттегі, тотықтар, алюминаттар.

**Ключевые слова:** катализатор, термодесорбция, окисление, кислород, оксиды, алюминаты.

**Key words:** catalyst, thermal desorption, oxidation, oxygen, oxides, aluminates.

Тотықтық катализаторлардағы оттектің байланыс энергиясы тотығу реакцияларында олардың белсенділігі мен талғамдылығын анықтайды. IV период металдары жекелеген тотықтарының H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> және басқаларды тереңдете тотықтыру реакциясындағы белсенділігі Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> қатары бойынша төмендейтіні белгілі және мұның өзі ттықтың беткі қабатындағы оттектің байланыс энергиясының өсу ретімен сәйкес келеді. Металдарды тасымалдағышқа отырғызу, қатты ерітінділер, шпинельдер, перовскиттер түзуші металдар тотықтарының қоспасын пайдалану көпшілік жағдайларда катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығын арттыруға мүмкіндік береді [1,2]. Осы себепті көпкомпонентті катализаторларға адсорбцияланған және торлық оттектің мөлшерлік қатынасын зерттеу және белсенділік, талғамдылық пен оттек-катализатор байланыс энергиясы арасындағы тәуелділікті анықтау тотықтыру катализ теориясы үшін аса маңызды болып табылады. Тасымалдағыштағы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаттар) Ni-Cu-Cr катализатор тотықтыру-тотықсыздандыру

үдерістерінде, мысалы, өнеркәсіп орындары тастандыларын CO, органикалық қосылыстардан [3] тотықтыра тазалауда, CH<sub>4</sub>-ті жағуда [4], азот тотықтарын тотықсыздандыруда кең қолданылады.

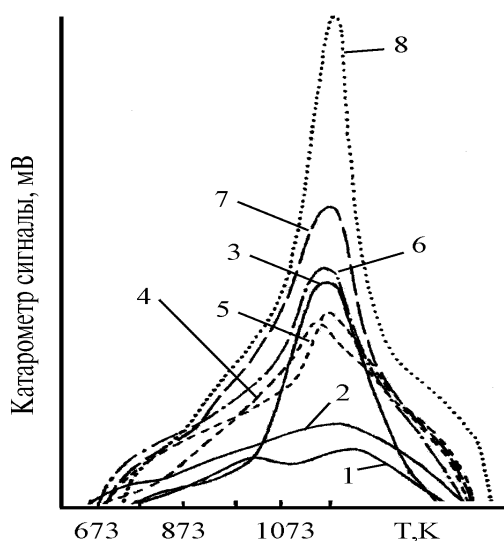
Осыған байланысты біздің жұмысымызда ТБД әдісімен алюминий тотығындағы Ni-Cu-Cr катализаторларының оттег бойынша адсорбциялық қасиеттері зерттелді.

### Тәжірибе әдістемесі

Оттекті ТБД алдында катализатор вакуумда 573К-де,  $p=10^{-5}$ мм сынап бағанасында, 1 сағ. бойы тазаланды, сонан соң әртүрлі температурада оттегімен өңдеу (1сағ., 40мл/мин ағында) жүргізілді. Бұл жағдайда метал тотықтары әуелі ең төмен тотығу дәрежесіне дейін тотықсызданып, онан соң қайтадан тотығады. O<sub>2</sub> жіберіп, үлгілерді 293К дейін салқындатқан соң, оттегі инертті газ He-мен алмастырылды және бағдарламалық режимде (20К/мин) тазаланған He ағынында (20мл/мин) тұтқыларда CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және O<sub>2</sub> басқа да газдарды ұстата отырып термодесорбция жүргізілді. Бөлінген оттег мөлшері катарометрде O<sub>2</sub> бойынша алдын ала белгіленіп алынған термодесорбциялық шындр бойынша және жекелеген тәжірибелерде мөлшерлеуші кранда 77К-де ұсталған O<sub>2</sub> жиынтық мөлшерін жылу өткізгіш детекторы бар хроматографта молекулалық NaX елеуішті үш метрлік бағанды қолдана отырып, талдау арқылы анықталды.

### Нәтижелер және оларды талқылау

1-суретте оттекті 870К-де адсорбцияланғаннан кейін тотықтық Ni-Cu-Cr/( $\gamma$ + $\theta$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тен оттег термодесорбциясының спектрі келтірілген. Көріп тұрғанымыздай, 1173К-ге дейін қыздырғанда бөлінетін оттег мөлшері аралас катализатордың құрамы күрделенуіне қарай арта түседі. Десорбция қисығында 773, 923К-де иілімдер және 1023К-де максимум бар және мұның өзі адсорбцияланған оттектің десорбциялануынан (670-870К) және әуелі (870-1070К) мыс пен никель тотықтарының (Cu<sub>2</sub>O, Ni<sub>2</sub>O-ға дейін) онан соң аралас тотықтардың (>1070К) ыдырауынан болады. Бөлінген оттектің жалпы мөлшері (1г. активті фазада / 9,7 ммоль) әрбір тотықтағы сорбциялану мөлшерінен артық.



1-сурет – Ауада 873К-де қыздырылған  $(\gamma+\theta)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -тегі Ni-Cu-Cr катализаторынан оттектің термодесорбциялануы:

1-5% Ni; 2-5% Cu; 3-5% Cr; 4-5% (Ni+Cr); 5- 5% (Cu+Cr); 6-8- 10% Ni-Cu-Cr үлгілерді тұнбаға түсіру әдістерін алмастыра қолдану; 6-  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ; 7-  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; 8-  $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

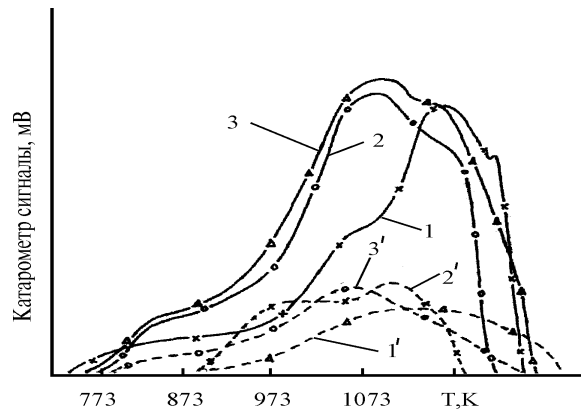
Мұның өзі біршама төмен температурада бөлінетін стехиометриядан жоғары оттектің тотықтарының түзілген қатты ерітінділерінде еруімен түсіндіріледі. Ni-Cu-Cr катализаторынан бөлінетін оттектің (негізінен әлсіз адсорбцияланған) жалпы мөлшері аралас карбонаттар алу жағдайына және олардың ыдырауына тәуелді. Ол  $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  коспасын тұнбаға түсіруді қолдану кезінде 2 есе өседі.

Катализатордан оттек бөлуінің белсендену энергиясын есептеу, ол адсорбцияланған оттек үшін 88-89 КДж/мольді құрайды, жеке тотықтардың  $E_{\text{дес}}$  мыс үшін – 128 КДж/моль, никельдікі – 120 КДж/моль, ал аралас тотықтардан бөлінуі – 140-144 КДж/моль.

2%Ce/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тегі Ni-Cu-Cr катализаторынан оттектің термодесорбциялану спектрлері жоғарыда сипатталған  $(\gamma+\theta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған катализаторына сәйкес келеді (2-сурет). Бөлінген оттек мөлшерін есептеу меншікті сорбцияның 1г.активті фазада/0,64 ммоль-ге дейін елеулі төмендейтінін көрсетеді. Катализатор құрамына Pt (0,93 ммоль/г) мен Pd-ді (0,75 ммоль/1г) енгізу меншікті адсорбцияның өсуіне әкеледі. Промоторлар аралас тотықтардың ыдырау температурасын ~100К-ге төмендетеді, ал десорбцияның белсендену энергиясының мәні  $(\gamma+\theta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған Ni-Cu-Cr катализаторына ұқсас: адсорбцияланған оттек үшін –  $E_{\text{дес}}$  90,8КДж/моль, ал промоторланған үлгіде – 96-98-ді, аралас тотықтардың ыдырауы кезінде – 142 КДж/моль құрайды.

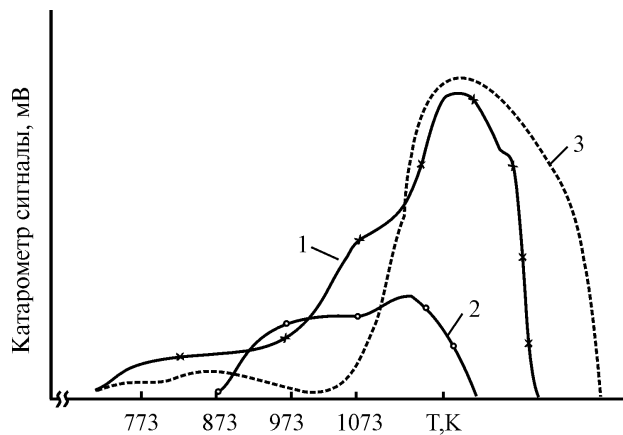
Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  1473К-де қыздыру бастапқы және промоторланған катализаторларда метал тотықтарының ыдырау аймағында оттек бөлінуін күрт төмендетеді. Ni-Cu-Cr және Ni-Cu-Cr-Pt катализаторларының спектрлерінде адсорбцияланған оттек аймағы толық көрінбей кетеді. Бұл құбылысты метал тотықтарының басым бөлігінің тасымалдағышпен әрекеттесуге түсіп, ірі (200-1000Å)  $\text{Al}_2\text{O}_4$  тектес алюминаттар Ni (Cu)  $\text{Al}_2\text{O}_4$  түзіп (РФА және микродифракциялы ЭМ әдістерімен көрсетілгендей [5,6], соның салдарынан үлгінің жалпы беті 60-тан 5 м<sup>2</sup>/г дейін кішіреюімен түсіндіруге болады.

Жоғары температурада оттек атмосферасында түзілетін мыс пен никель алюминаттарының  $\text{H}_2$  ықпалымен тотықтарға айналуы жайы тотықсыздандырылған Ni-Cu-Cr катализатор үлгісіндегі оттектің ТБД қисығын түсіру арқылы (3-сурет, 3-спектр) дәлелденді.



2-сурет – Ауада 873К-де қыздырылған 9,5% Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және Pd,Pt-мен промоторланған катализаторлардан оттектің термодесорбциялануы: 1- Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2- Ni-Cu-Cr+Pd; 3- Ni-Cu-Cr+Pt; 1', 2', 3'-1473К қыздырылған катализаторлар спектрлері

Біздің зерттеуіміз, егер CH<sub>4</sub> пен басқа заттардың тотығу үдерісі 973-1000К-нен жоғары емес, катализатор құрамында Ni мен Cu алюминаттарының елеулі мөлшері түзілмейтін температураларда жүретін болса, онда катализаторлар белсенділігі жоғары деңгейде (α<sub>CH<sub>4</sub></sub>=80-90% ) қалатынын көрсетеді.



3-сурет – Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, катализаторының ТБД спектрлері:

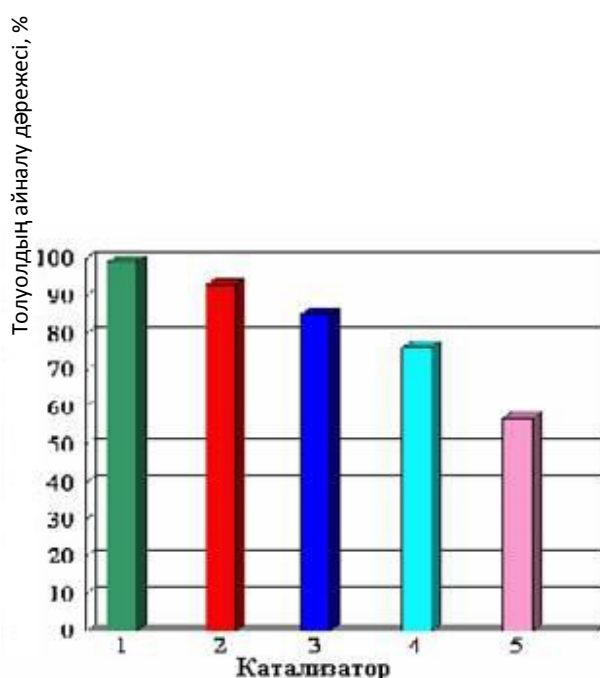
1-673К, 2-1473К, 3-1273К-де H<sub>2</sub>-мен тотықсыздануынан кейінгі

H<sub>2</sub>-мен тотықсызданған Ni-Cu-Cr катализаторларының белсенділігі оларды жоғары температурада қыздырғаннан кейін қайтадан қалпына келетіні байқалады: 973К-де CH<sub>4</sub>-ның CO<sub>2</sub> дейін 90% -дық тотығуы қамтамасыз етіледі. Алынған нәтижелер түзілген элементтердің тотықсыздана ыдырауы есебінен белсенділігі төмендеп қалған Ni-Cu-Cr катализаторын қайта жаңғыртуға болатындығын көрсетеді.

Политотықты катализаторлардың  $5 \times 10^3 \text{сағ}^{-1}$  көлемдік жылдамдықта және 723К-де толуолдың толық тотығу реакциясындағы белсенділіктері 4-суретте көрсетілген. Көрініп тұрғандай, толуолдың тотығу дәрежесі катализатор құрамы күрделенуіне қарай өседі. Толуолдың ең жоғары тотығу дәрежесін NiCuCr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы (98,8% дейін), ал ең аз тотығу дәрежесін (57%) Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы көрсетті. Катализаторлар өздерінің белсенділігі бойынша мынадай қатарға орналасады:

NiCuCr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(98,8%) > NiCuCr/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93% ) > Ni-Cu/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(85%) > Ni-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(76%) > Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57%);

Цериймен модифицирленген Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының тотығу дәрежесі (98,8%)Ni-Cu-Cr/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93%) катализаторына қарағанда әлдеқайда жоғары.



4-сурет – Тотықты никель-мыс-хромқұрамды катализаторлардағы толуолдың ауада тотығуы: 1-Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2-Ni-Cu-Cr/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-Ni-Cu/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-NiCr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5- Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>толуол</sub> = 320 мг/м<sup>3</sup>

Сонымен толуолдың ең жоғары тотығу дәрежесі (98,8% дейін) цериймен модифицирленген Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында, ең төменгі тотығу дәрежесі Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында байқалды.

Никель-мыс-хромқұрамды катализаторларында толуолдың CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>O дейін тотығуы үшін белсенді компоненттерді енгізу әдістері зерттелді. Белсенді компоненттерді Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке қондырудың әртүрлі тәсілдерін (бір мезгілді, бірінен соң бірін) қолдануда ең дұрыс тәсіл ретінде элементтердің азотқышқылды тұздары қоспасының ерітіндісін бір мезгілде сіңдіру екені анықталды (1-кесте).

1-кесте – 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тегі Ni-Cu-Cr катализаторы құрамына белсенді компоненттерді енгізу әдістерінің толуолдың ауада тотығу реакциясына әсері ( $W=5 \times 10^3 \text{сағ}^{-1}$ )

Компоненттерді енгізу әдістері (Ni, Cu, Cr)	α (%)			
	температура, К			
	523	573	673	723
Бір мезгілді (Ni, Cu, Cr)	73	89	94	98,8
Бірінен соң бірін (әуелі Cr, сосын Ni және Cu қоспасы)	56	66	80	91
Бірінен соң бірін (әуелі Ni, сосын Cr және Cu қоспасы)	52	62	78	85
Бірінен соң бірін (әуелі Ni, сосын Cu және соңынан Cr)	50	61	75	82

Политотықты 2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тегі Ni-Cu-Cr катализаторы  $5 \times 10^3 \text{сағ}^{-1}$  көлемдік жылдамдықта, 723-773К температурада және толуолдың ауамен бастапқы қоспасындағы құрамы 320 мг/м<sup>3</sup> болғанда 98,5-98,8% толуолдың CO<sub>2</sub> дейін тотығуын қамтамасыз етеді.

Біздің зерттеулер [7] 973-1223К-де түзілген Ni мен Cu алюминаттары H<sub>2</sub> ықпалымен бастапқы тотықтарға немесе олардың қоспасына дейін тотықсыздануы мүмкін екенін көрсетті. Температуралы-бағдарламаланған тотықсыздану тәжірибелерінде тотықсыздандырғыш H<sub>2</sub>-нің көрсетілген оттектің құрылымдармен әрекеттесуі 473К-нен бастап 673К-ге дейін жеңіл жүреді. Тотықтар ыдырағаннан кейін Ni-Cu-Cr катализаторларында O<sub>2</sub> қайтадан адсорбциялануы төмен температураларда (325К) жүреді. Бұл адсорбцияланған O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup> және дисперсті тотықтардың және олардың қоспаларының торлық оттегінің жоғары реакциялық қабілеті барлығын, сондай-ақ оның қайта белсендену қабілеті бар екендігін көрсетеді.

## ӘДЕБИЕТ

1 Dossumov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. // *Catalysis in Industry*. **2009**. Vol.1. №6. P.60-67.

2 Попова Н.М., Досумов К., Комашко Л.В., Григорьева В.П., Сасс А.С. // *Кинетика и катализ*, **2007**, Т. 47, №6, С.935-944.

3 Altynbekova K.A., Popova N.M., Sokolova L.A. // *Regularities of deep oxidation of compounds on solid catalysts*: Scien. Conf.,Novosibirsk, May 22, 2000/ Novosibirsk, **2000**. P.242-247.

4. S.A. Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, N.O.Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors*, CHEMREACTOR-20, December 3-7, **2012**, Luxceburg, C.228-229.

5. A.K.Umbetkaliev, S.A Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, E. Shaizadauly, K. Kasymkan. // *ISICC, Munich. Germany*. July 1-6. **2012**. P.2061.

6. C.A Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, N.O.Omarova, E. Shaizadauly. // *XX International Conference on Chemical Reactors*, CHEMREACTOR-20, December 3-7, **2012**, C.228-229.

7 Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К., Сасс А.С., Салахова Р.Х. // *Изв. МОН РК, Сер хим*, **2003**. №5, - С.50-59.

## REFERENCES

1 Dossumov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. // *Catalysis in Industry*. **2009**, 1, 6, 60-67.

2 Popova N.M., Dossumov K., Komashko L.V., Grigorieva V.P., Sass A.S. // *Kinetika i kataliz*, **2007**, 47, 6, 935-944.

3 Altynbekova K.A., Popova N.M., Sokolova L.A. // *Regularities of deep oxidation of compounds on solid catalysts*: Scien. Conf.,Novosibirsk, May 22, 2000/ Novosibirsk, **2000**, 242-247.

4. S.A. Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, N.O.Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors*, CHEMREACTOR-20, *Luxceburg*. **2012**, 228-229.

5. A.K.Umbetkaliev, S.A Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, E. Shaizadauly, K. Kasymkan. // *ISICC, Munich. Germany*. **2012**, 2061.

6. C.A Tungatarova, Z.T.Zheksenbaeva, N.O.Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors*, CHEMREACTOR-20, *Luxceburg*. **2012**, 228-229.

7. Popova N.M., Z.T.Zheksenbaeva, Dossumov K., Sass A.S., Salahova R.H. // *Izvestya MON RK, Ser. khimicheskay*, **2003**. 5, С.50-59.

## Резюме

*З.Т. Жексенбаева*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии» им. Д.В. Сокольского, г.Алматы)

## ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА С НИКЕЛЬ-МЕДЬ-ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье представлены результаты исследования адсорбционных свойств Ni-Cu-Cr катализатора на  $(\gamma+\theta)/\text{Al}_2\text{O}_3$  методом ТПД кислорода. Для Ni-Cu-Cr катализатора показано, что кривая термодесорбции имеет перегибы при 773, 923 и максимум при 1023К, что обусловлено десорбцией адсорбированного кислорода (670-870К,  $E_{\text{дес.}}=88-89\text{кДж/моль}$ ) и разложением оксидов Ni, Cu (870-1070К,  $E_{\text{дес.}}=100-128\text{кДж/моль}$ ) до  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}$ , а затем смешанных оксидов и алюминатов ( $>1070\text{К}$ ,  $E_{\text{дес.}}=140-144\text{кДж/моль}$ ), содержание которых резко уменьшается при прогреве при 1473К.

**Ключевые слова:** катализатор, термодесорбция, окисление, кислород, оксиды, алюминаты.

### Summary

*Z.T. Zheksenbaeva*

(JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty)

### THERMAL DESORPTION OF ADSORPTION OXYGEN FROM NI-CU-CR/ $(\Gamma+\Theta)$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS

The results of investigation of adsorption properties of the nickel-copper-chromium catalysts on  $(\gamma+\theta)/\text{Al}_2\text{O}_3$  by TPD oxygen of oxygen method are presented in paper. For Ni-Cu-Cr catalyst was shown the curve has kinks desorption at 773, 923 and a maximum at 1023K, which is caused by desorption of adsorbed oxygen (670-870K,  $E_{\text{des.}} = 88-89 \text{ kJ/mol}$ ) and the expansion of oxides Ni, Cu (870 -1070K,  $E_{\text{des.}} = 100-128 \text{ kJ/mol}$ ) to  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}$ , and then mixed oxides and aluminates ( $> 1070\text{K}$ ,  $E_{\text{des.}} = 140-144 \text{ kJ/mol}$ ), the content of which is sharply reduced by heating at 1473K.

**Key words:** catalyst, thermal desorption, oxidation, oxygen, oxides, aluminates.

*Поступила 04.02.2013 г.*