

Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Б.Т. ТУКТИН, Л.В. КОМАШКО, А.А. ШАПОВАЛОВ

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Cu-La-КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА

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

Рассмотрено влияние природы носителя на свойства биметаллического C –La-катализатора в реакции взаимодействия метан + CO₂. Установлено, что при взаимодействии метана с диоксидом углерода на биметаллических Cu-La / носитель-катализаторах образуются C₁-C₅₊-оксигенаты. Методом электронной микроскопии изучена дисперсность и структура металлов активной фазы Cu-La/носитель катализаторов.

Природный газ, наряду с углем, нефтью и растительными остатками, становится основным сырьем для производства органических соединений. Сегодня он, в основном, используется как топливо, и его вклад в энергопотребление составляет 24% [1].

Однако потенциальная ценность природного газа, основной составляющей которого является метан, как химического сырья существенно выше, чем как энергоносителя. Метан может явиться базой для производства большинства органических соединений, получаемых при переработке нефти. Для реализации этого потенциала современные методы переработки оказываются недостаточными, так как они приводят к продуктам, себестоимость которых выше, чем аналогов нефтяного происхождения.

Основные методы переработки метана базируются на его окислении. Для получения неразбавленных азотом смесей, т.е. для обеспечения благоприятных условий при последующей переработке в процессе окисления метана часто используется кислород, что обуславливает высокий уровень капиталовложений и энергозатрат.

Диоксид углерода так же, как и метан, является доступным и относительно недорогим сырьем для производства ценных химических соединений, благодаря его естественной распространенности. CO₂ и CH₄ могут перерабатываться катализитическим путем в промышленно-важные вещества: синтез-газ, спирты, альдегиды, органические кислоты и др., являющиеся сырьем для нефтехимической, полимерной, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Разработка таких процессов возможна только на базе катализитических исследований, поэтому они входят в число основных исследований в области катализа в мире. Эффективные катализаторы позволяют сделать процесс высокоселективным, экологически чистым и безотходным, что является решением одной из центральных проблем при создании и модернизации современных технологических процессов в рамках концепции устойчивого развития. Следует отметить, что использование нанесенных катализаторов позволяет в широких пределах изменять дисперсность металлов активной фазы, характер адсорбции реагентов, и, как следствие, активность и селективность катализатора.

В данной работе было изучено влияния природы носителя на свойства биметаллического Cu – La- катализатора в реакции взаимодействия метан +CO₂.

Экспериментальная часть

Исследовано взаимодействие CO₂ с метаном на Cu-La / носитель – катализаторах катализаторах, приготовленных пропитыванием носителя смесью водных растворов нитратных солей меди и лантана. В качестве носителей использовали мелкопористый SiO₂ (KCM) и γ-Al₂O₃, в виде сферических гранул с d ≈ 1,5-2 мм.

Процесс взаимодействия CO₂+CH₄ проводили в проточной установке при варьировании температуры от 423 до 623К и давлении 0,1 МПа. В работе использовали смесь CO₂: ПГ = 4 : 1. Скорость подачи реагентов 100 ч⁻¹.

Для изучения структуры и состояния поверхности биметаллических Cu-La/носитель-катализаторов были использованы методы БЭТ, дифракции электронов и электронная микроскопия и [2-5].

Диоксид углерода и образующиеся во время реакции CO_2 , O_2 , H_2 анализировали хроматографически на приборе «Газохром – 3101» на колонке из фторопласта 4Д ($2,5 \times 0,005\text{м}$), заполненной молекулярными ситами CaX. Анализ образующихся органических продуктов проводили на хроматографах ЛХМ-8МД и Цвет-500 с пламенно-ионизационными детекторами. Углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_n$ анализировали на колонках $3,5 \cdot 0,005\text{м}$, заполненных «SEPARON-BD» и модифицированным Al_2O_3 фирмы SUPELCO. Кислородсодержащие соединения определяли, используя колонки $3,5 \cdot 0,005\text{м}$, заполненные «Полисорбом-1», обработанным 15% ПЭГ-20000 и «SEPARON-BD».

Результаты и обсуждение

Результаты исследования процесса взаимодействия CO_2 с метаном на Cu-La / Al_2O_3 -катализаторе представлены на рисунке 1а, б.

При осуществлении реакции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ на катализаторе Cu-La (1:1)/ Al_2O_3 при давлении 0,1 МПа и повышении температуры синтеза с 473К до 773К наблюдается равномерный рост конверсии CO_2 от 24,3 до 45,5 % (рисунок 1а). Конверсия метана в этих условиях также повышается от 19,2 до 70,3%

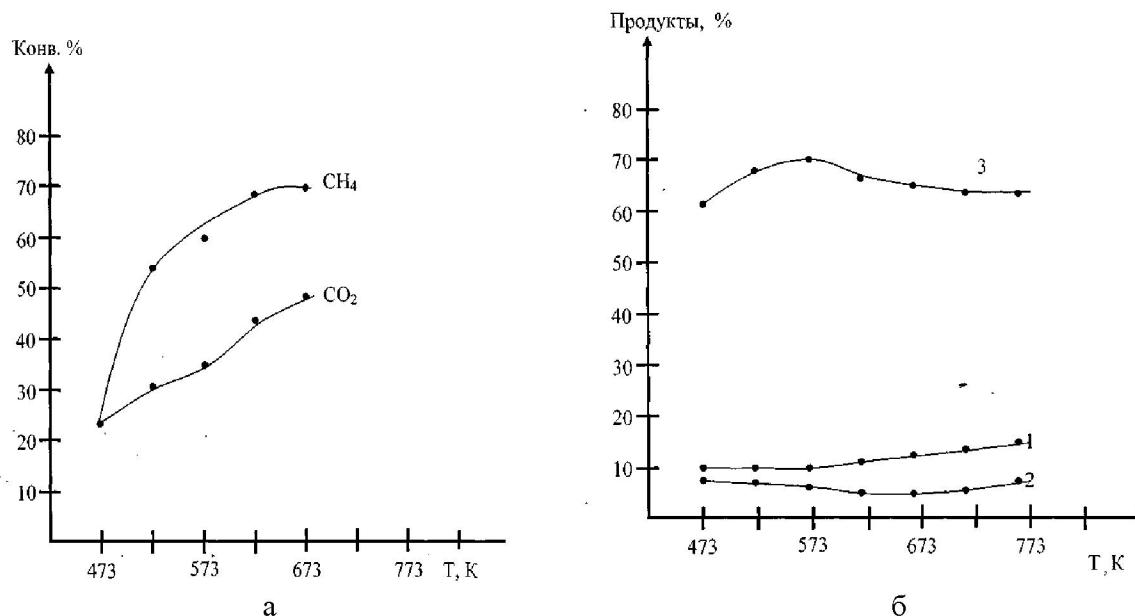


Рис. 1. Влияние температуры на взаимодействие диоксида углерода и метана на Cu-La / Al_2O_3 -катализаторе.
а – конверсия CO_2 и CH_4 ; б – продукты: 1 – метанол, 2 – муравьиной кислоты, 3 – C_{4+} – оксигенаты

Взаимодействие CO_2 с метаном на Cu-La (1:1)/ Al_2O_3 сопровождается образованием диметилового эфира (ДМЭ), метанола, муравьиной кислоты, уксусноэтилового эфира и более высококипящих соединений C_{4+} – метилбутилкетона и масляного альдегида. При 473К в катализате превалируют C_{4+} – оксигенаты, их суммарное содержание (ΣC_{4+}) составляет 63,4% (рисунок 1б). Количество легокипящих соединений значительно ниже – 7,7% ДМЭ, 9,4% метанола, 3,3% уксусноэтилового эфира и 7,2% муравьиной кислоты. При варьировании температуры от 423 до 773 К ($T_b=673$ К) количество образующегося метанола растет до 15,6 %, уксусноэтилового эфира – до 10,6%, ΣC_{4+} достигает 62,7 %. Выход муравьиной кислоты и ДМЭ снижается до 9,2% и 4,3% соответственно.

Изменение природы носителя Cu-La -системы заметно сказывается на поведении катализатора в реакции взаимодействия $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$. Использование в качестве носителя SiO_2 , обладающего более сильными кислотными свойствами по сравнению с Al_2O_3 , приводит к снижению степени конверсии диоксида углерода. При варьировании температуры в интервале 573-773К на катализаторе Cu-La / SiO_2 конверсии CO_2 колеблется в пределах 24,2-36,6%. Конверсия метана в этих условиях составляет 50,5– 64,9 % (рисунок 2а).

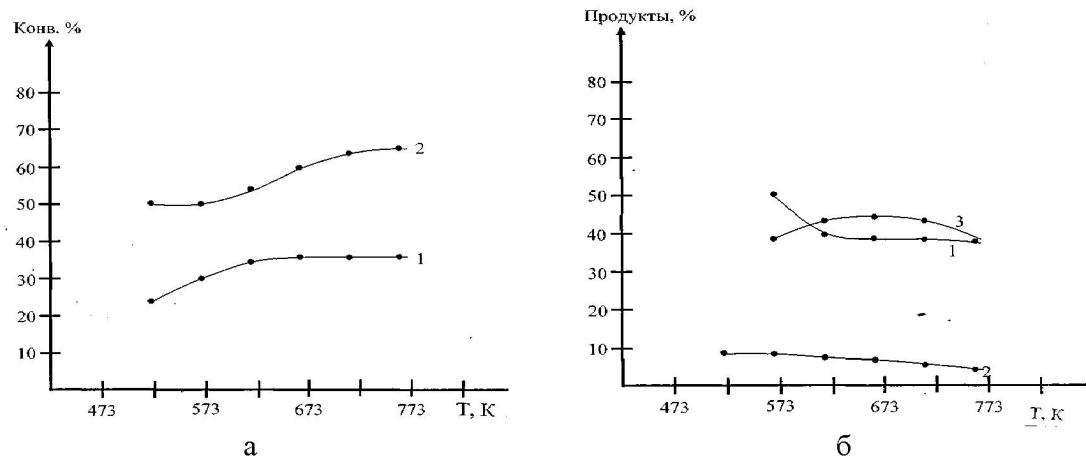


Рис. 2. Влияние температуры на взаимодействие диоксида углерода и метана на Cu-La / SiO₂-катализаторе.
а – конверсия CO₂ (1) и CH₄ (2); б – продукты: 1 – метанол, 2 – муравьиная кислота, 3 – C₄₊ – оксигенаты

Влияние носителя сказывается и на направлении взаимодействия диоксида углерода с метаном на Cu-La/ носитель-катализаторах: при проведении процесса на Cu-La / SiO₂ существенно меняется состав продуктов реакции по сравнению с Cu-La (1:1)/Al₂O₃. При 573 К в катализате, полученном при использовании Cu-La / SiO₂, обнаружены метанол (51,3 %), муравьиная кислота (9,2 %) и C₄₊ – оксигенаты (38,5%). При повышении температуры до 673 К появляются ДМЭ (9,3 %) и уксусноэтиловый эфир (8,0%), снижается выход метанола (38,7%) и муравьиной кислоты (6,4 %), возрастает количество C₄₊ – оксигенатов (45,3%). Дальнейший рост температуры до 773К практически не меняет количества образующегося метанола (39,4%), выход ДМЭ растет (14,6%), наблюдается снижение доли муравьиной кислоты (5,8%) и C₄₊ – оксигенатов (39.0%) (рисунок 2б).

Важной характеристикой катализаторов является величина их поверхности. Величина поверхности Al₂O₃ и SiO₂, используемых при приготовлении Cu-La/носитель-катализаторов, существенно отличается: удельная поверхность γ-Al₂O₃ равна 220 м²/г, SiO₂ – 700 м²/г. После введения меди и лантана в состав катализатора удельная поверхность Cu-La /Al₂O₃ равна 128,3 м²/г; Cu- La / SiO₂ – 190,9 м²/г.

Сравнение этих величин со степенью конверсии CO₂ и ПГ показывает, что активность катализатора практически не зависит от величины их поверхности.

В большей степени наблюдаемые изменения активности и состава образующихся соединений связаны с различием структуры и состояния активных центров, формирующихся на поверхности SiO₂ и Al₂O₃, используемых в качестве носителей.

Согласно данным электронной микроскопии на поверхности Cu-La /Al₂O₃ преобладают (рис. 3а) высокодисперсные (~2,5 нм) частицы, содержащие лантан и медь в окисленном состоянии, и каплеобразные структуры, состоящие из высокодисперсных упорядоченно расположенных частиц (~2,5–5,0 нм), идентифицированные как оксиды лантана с вкраплениями соединения Al₆Cu₆La₆.

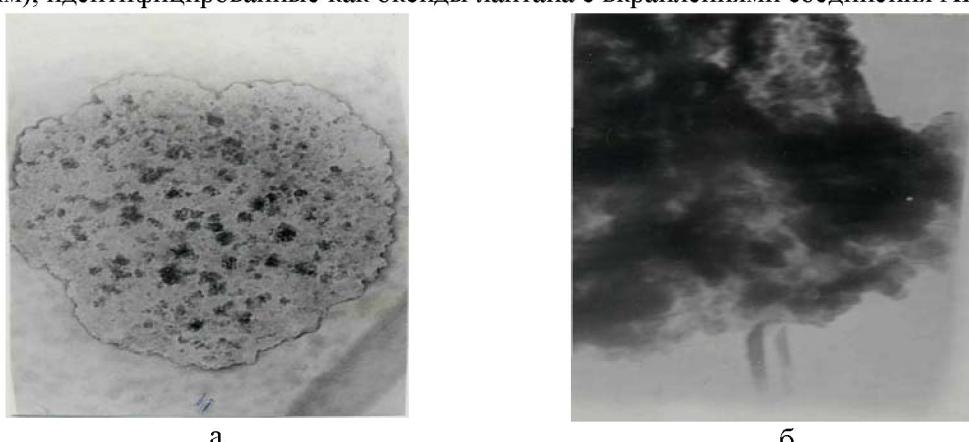


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки катализаторов Cu-La/Al₂O₃ (а) и Cu-La / SiO₂(б). Увеличение 80 000

Изучена дисперсность и состояние компонентов Cu-La (1:1) / SiO₂ – катализатора (рисунок 3б). На его поверхности присутствуют скопления рыхлых структур ($\approx 10,0$ нм), образованных более дисперсными частицами, состоящими из Cu₄O₃ или La₂O₃. Обнаружены также плотные биметаллические структуры с $d \leq 5,0$ нм, в состав которых входят оксиды лантана и меди (La₂O₃, Cu₄O₃) с вкраплениями Cu⁰.

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований показывает, что в системе Cu-La – Al₂O₃ имеет место более сильное взаимодействие, чем в случае Cu-La – SiO₂: об этом свидетельствует присутствие соединения Al₆Cu₆La₆ на поверхности Cu-La/Al₂O₃ – катализатора. Следует отметить, что более слабое взаимодействие в системе M – SiO₂ по сравнению с M – Al₂O₃ установлено ранее для ряда моно- и биметаллических, в том числе и медьсодержащих нанесенных катализаторов [6].

Таким образом, установлено, что на поверхности Cu-La – катализаторов существует несколько типов моно- и биметаллических гетероатомных кластерных структур, в которых компоненты активной фазы находятся как в окисленном, так и восстановленном состоянии. Не исключена возможность частичного экранированная лантана медью. Как показано в работах [6-10], медь, обладающая низкой поверхностной энергией, способна сегрегировать на поверхность других металлов- компонентов катализаторов. Изменение структуры и состояния активных центров, определяемые природой носителя Cu-La- катализатора, приводят к изменению адсорбционных характеристик диоксида углерода и компонентов природного газа, определяют активность катализитической системы и направление процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розовский А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы.-Кинетика и катализ.–1999.-Т.40, №3.-С.358-371.
2. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ.–М.: Наука, 1976.– 326 с.
3. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. –М.: Наука, 1960. –290с.
4. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.–М.: Мир, 1972. 229 с.
5. Полянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наукова думка. 1975. 219с.
6. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б Катализическая переработка синтез-газа, Алматы, 2000. 249с.
7. Комова З.В., Зрелова И.П. Комплексная технология производства и утилизации медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. №4. 2002. с. 40-46
8. 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.
9. Sinfelt J.H., Via. G.H., Lytle F.W. Application EXAFS in catalysis. Structure of bimetallic cluster catalysts. // Catal. Rev. -1984.- V.26, №1.- P. 81-140.
10. Okuhara T., Shou Y. Activated hydrogen chemisorption on Ru-Cu/SiO₂ bimetallic substrates. // J. Chem. Phys. -1988.- V.92, №4.- P. 4141-4244.

Шаповалова Л.Б., Туктин Б.Т., Комашко Л.В., Шаповалов А.А.

МЕТАН МЕН ҚӨМІРТЕГІ ДИОКСИДІНІҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІ РЕАКЦИЯСЫНДА Cu-La БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ ҚАСИЕТИНЕ ТАСЫМАЛДАҒЫШТЫҢ ӘСЕРІ

Метан+CO₂ өзара әрекеттесу реакциясында Cu-La қосметалдық катализаторының қасиетіне тасымалдағыш табиғатының әсері қарастырылды. Cu-La/ тасымалдағыш қосметалдық катализаторларда метанның қөміртегі қостотығымен өзара әрекеттесуі кезінде, C₁-C₅₊ – оксигенаттырының пайда болатындығы анықталды. Электронды микроскопиялық әдіспен Cu-La/ тасымалдағыш катализаторының белсененді фазасының металдарының шашырағыштылығы мен құрылымы зерттелді.

Shapovalova L.B., Tuktin B.T., Komashko L.V., Shapovalov A.A.

THE INFLUENCE OF SUPPORT OF BIMETALLYC Cu-La – CATALYSTS IN REACTION BEETWEN CARBON DIOXIDE AND METHANE /

In this work the interaction between CO₂ and CH₄ on Cu-La/Al₂O₃ and Cu-La/ SiO₂ catalysts of clusters type has been studied. The complex mixture of oxygen containing organic compounds and C₁- C₅₊ oxygen containing products was formed. The structure and size of active centers of catalysts were studied by physics-chemical methods.