

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, М. БАЙБАТШАЕВ

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлена академиком НАН РК Надировым Н.К.)

Аннотация

Исследовано влияние природы носителей - SiO_2 , Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ - на структуру и состояние активных центров Cu-Zn-Cr-катализаторов. Установлено, что для катализаторов характерно присутствие как кислотных, так и M^0 - или M^{n+} - центров. Дисперсность частиц на поверхности катализаторов зависит от природы носителя и меняется в следующей последовательности: $\text{Cu-Zn-Cr / Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM} > \text{Cu-Zn-Cr / SiO}_2 >$

Cu-Zn-Cr / Al_2O_3 . Симбатно дисперсности снижается количество хемосорбированного водорода.

Кілт сөздер: катализатор, тасымалдағыш, дисперстілік, белсенді орталық.

Ключевые слова: катализатор, носитель, дисперсность, активный центр

Key words: catalysts, support, dispersion, active center.

Традиционным является рассмотрение свойств носителей с точки зрения их пористой структуры, величины поверхности и механической прочности. Менее изученным остается влияние носителей на дисперсность и состояние нанесенных металлов, что в свою очередь определяет удельную активность и селективность действия нанесенного компонента [1, 2]. Взаимодействие между металлом и носителем, зависящее от их природы, приводит к образованию каталитической системы, обладающей и новыми физико-химическими свойствами. Для направленного синтеза высокоактивных и селективных катализаторов, необходима информация о характере связи металл-носителей и поверхностных характеристиках таких систем.

Наиболее часто в качестве носителей используют SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , угли, аморфные алюмосиликаты. В настоящее время круг носителей значительно расширен за счет

применения цеолитов различного строения и химического состава, имеющих сильные протонодонорные и электроноакцепторные центры [3,4].

В данной работе рассматривается влияние природы носителей (SiO_2 , Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$), используемых при приготовлении нанесенных Cu-Zn-Cr-катализаторов, на дисперсность, состояние их поверхности и адсорбционные свойства по отношению к СО и водороду.

Экспериментальная часть

Поликомпонентные Cu-Zn-Cr/носитель- катализаторы, в том числе модифицированные цеолитом, приготовлены методом пропитки носителя водорастворимыми солями меди, цинка и хрома с последующей обработкой в токе водорода при 450°C в течение 3ч. В качестве носителей использовали SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в виде сферических гранул с $d \approx 1,5\text{-}2$ мм. Для модифицирования применяли цеолит ZSM-5 в H-форме. Соотношение Al_2O_3 : ZSM-5 равно 7 : 3, модуль цеолита = 35,5.

Изучение структуры и состояния поверхности полиметаллических Cu-Zn-Cr/носитель катализаторов осуществлены методами дифракции электронов, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии [5-9]. Кислотно-основные характеристики Cu-Zn-Cr/носитель-катализаторов определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3). Адсорбционные свойства медьсодержащих катализаторов по отношению к водороду изучены с помощью метода температурно-программированной десорбции [10].

Результаты и обсуждение

Исследование адсорбционных характеристик Cu-Zn-Cr/ SiO_2 по отношению к водороду показало, что его активные центры энергетически неоднородны. Адсорбированный водород на поверхности Cu-Zn-Cr/ SiO_2 -катализатора находится в двух формах, которым соответствует два максимума на термодесорбционной кривой: с $T_{\text{дес}}^{\text{max}} = 210$ и 590°C , количество $N_{\text{дес}}$ составляет $1,13 \cdot 10^{-4}$ и $4,23 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{H}_2/\text{г}$ катализатора соответственно. Общее количество адсорбированного водорода – $5,36 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{H}_2 / \text{г}$ катализатора (таблица 1).

Таблица 1 – Температурно-программированная десорбция водорода, хемосорбированного на Cu-Zn-Cr /носитель– катализаторах

п/п	Состав катализатора	Температура максимумов десорбционных пиков, $^\circ\text{C}$			Количество адсорбированного водорода,			Общее количество адсорбированного водорода,
		1	2	3	1	2	3	
1	Cu-Zn-Cr/ SiO_2	210	590	-	1,13	4,23	-	5,36
2	Cu-Zn-Cr/ Al_2O_3	190	560	610	1,39	2,80	0,84	5,03

3	Cu-Zn-Cr /Al ₂ O ₃ +ZSM	280	560	610	1,32	4,54	1,45	7,31
---	--	-----	-----	-----	------	------	------	------

Использование в качестве носителя Al₂O₃ оказывает заметное влияние на адсорбционные характеристики Cu-Zn-Cr- катализатора по отношению к водороду. Максимумы десорбции водорода с T_{дес}^{max}=210 и 590⁰C смещаются в область более низких температур до 190 и 560 ⁰C, что указывает на некоторое ослабление прочности связи этих форм водорода с поверхностью. Их количество составляет 1,39 •10⁻⁴ и 2,80•10⁻⁴ моль H₂/ г катализатора соответственно. Появляется более прочносвязанная форма водорода с T_{дес}^{max}=610⁰C (0,84 •10⁻⁴ моль H₂/ г катализатора). Суммарное количество десорбированного водорода немного ниже, чем у Cu-Zn-Cr/ SiO₂– 5,03•10⁻⁴ моль H₂/ г катализатора

Введение цеолита в состав Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ катализатора приводит к увеличению энергии связи водорода, десорбирующегося в низкотемпературной области: T_{дес}^{max} смещается от 190 до 280⁰C. Энергетические характеристики более прочносвязанных форм водорода не меняются – сохраняется T_{дес}^{max} =560 и 610⁰C. Следует отметить, что концентрация этих форм H_{адс} (4,54 •10⁻⁴ и 1,45•10⁻⁴ моль H₂/ г катализатора соответственно) на поверхности Cu-Zn-Cr /Al₂O₃+ZSM значительно выше, чем у катализатора не содержащего цеолит. Суммарное количество десорбированного водорода достигает 7,31•10⁻⁴ моль H₂/ г катализатора.

С целью выявления причин, вызывающих различия адсорбционных характеристик Cu-Zn-Cr/ носитель катализаторов по отношению к водороду с применением было проведено изучение структуры и состояния их поверхности.

Электронно-микроскопические исследования дисперсности, структуры и состояния активных центров Cu–Zn–Cr/ SiO₂ (рисунок 1,а), восстановленного в водороде при 450⁰C и хранившегося на воздухе, выявили существенную неоднородность его поверхности, что связано с образованием различных по структуре поверхностных гетероядерных наноразмерных частиц.

Размер частиц на поверхности Cu–Zn-Cr/SiO₂ колеблется в широких пределах: от 2,0 до 50,0-100,0 нм. Следует отметить, что крупные фрагменты с d ~ 50,0-100,0 нм образованы более дисперсными частицами с d ≤ 0,5 нм. На поверхности Cu–Zn–Cr/SiO₂ – катализатора обнаружены:

- агрегаты из крупных плотных эллипсовидных частиц с признаками огранки с d ≈ 50,0 - 100,0 нм, представляющие собой сложную структуру, в состав которой входят CuO•3H₂O, γ-Zn(OH)₂, CrOOH и ZnCrO₄;

- небольшие агрегаты (d ≤ 20,0 нм), в состав которых входят соединения цинка ZnO₂, ZnO и соединение Zn₂SiO₄;

- частицы с d ≈ 8,0 нм, состоящие из CrO, ZnCrO₄, CuZn, Cu₄O₃ и Cu₂O;

- единичные структуры с d ≈ 8,0 нм, идентифицированные как Cu₂O;

- обширные скопления ($d \approx 8,0-10,0$ нм), образованные соединениями меди – $\alpha\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ и CuO .

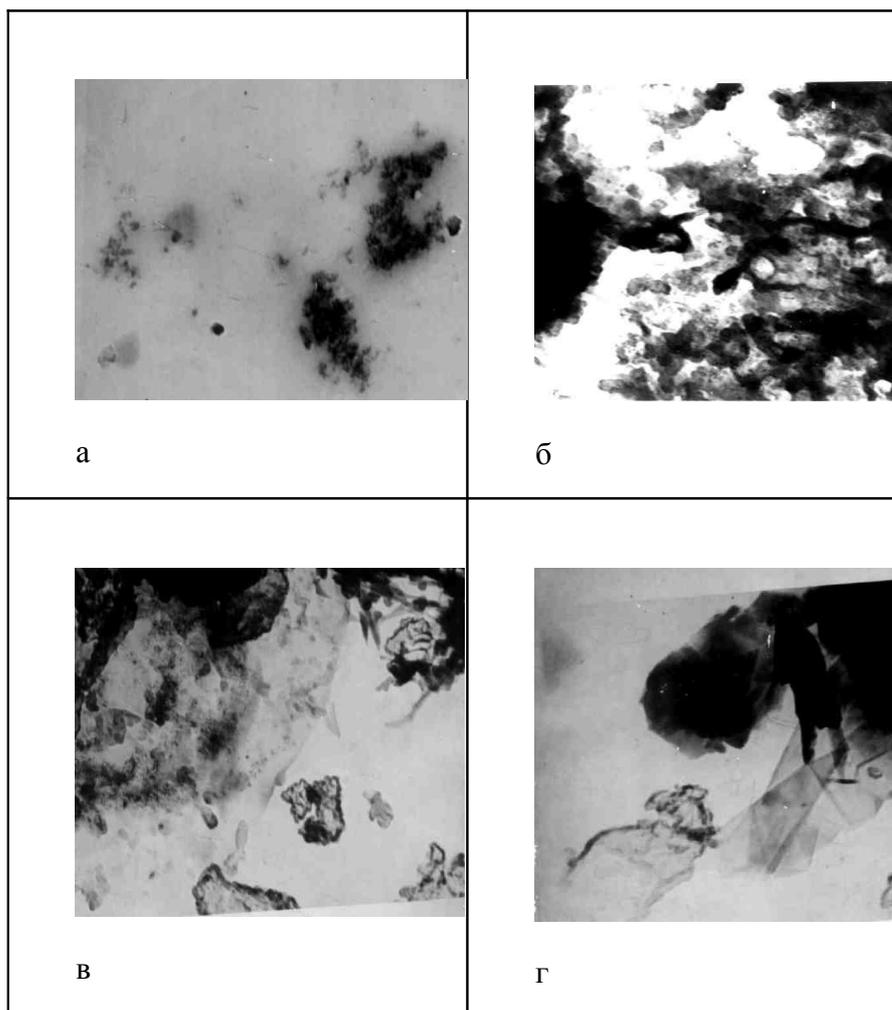


Рисунок 1 – Электронно -микроскопические снимки катализаторов
а - Cu-Zn-Cr/SiO_2 ; б - $\text{Cu-Zn-Cr/Al}_2\text{O}_3$; в, г - $\text{Cu-Zn-Cr/Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$

Состояние поверхностных структур Cu-Zn-Cr - катализатора, нанесённого на Al_2O_3 , более однородно по сравнению с Cu-Zn-Cr/SiO_2 (рисунок 1,б). На его поверхности преобладают дисперсные структуры ($d \leq 0,4$ нм), объединенные в более крупные агрегаты с $d \approx 4,0-5,0$ нм. В состав этих образований входят медь, хром и цинк в окисленном состоянии (Cu_2O , CrO_2 , ZnO , Cr_3O_4 , CuO), а также соединения CuAl_2 и $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$. Кроме того, обнаружены отдельные скопления ($d \approx 10,0$ нм) высокодисперсных частиц ($d \leq 0,4$ нм), микродифракционная картина которых свидетельствует о присутствии CuO , Cu_5Zn_8 и Cr_3O_4 .

Введение в состав $\text{Cu-Zn-Cr/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора цеолита ZSM приводит к заметному повышению дисперсности частиц, одновременно меняется состояние компонентов активной фазы катализатора (рисунок 1,в). Установлено, что на поверхности $\text{Cu-Zn-Cr/Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -композиции преобладают частицы CrO (2,5-3,0 нм), Zn_2SiO_4 (2,5-3,0 нм) и

ZnCr₂O₄ в смеси с CuZn (2,5-3,0 нм). Имеются отдельные образования с $d \approx 20,0-50,0$ нм, состоящие преимущественно из Cr₂O₃, ZnCrO₄, CrO, ZnO, AlCu₃, Cu₂O, Cr₂O₃+ γ -Zn(OH)₂. Кроме того, обнаружена весьма необычная структура в виде полупрозрачной плёнки, идентифицированная как CrSi₂, по краям которой располагаются Cu⁰, Cu₂O, Cr₂O₃, CrOOH и ZnO₂ (рисунок 1г).

Данные электронной микроскопии подтверждаются результатами ИК-спектроскопических исследований Cu–Zn–Cr-носитель систем с адсорбированным на них оксидом углерода в качестве молекулярного зонда. В ИК-спектрах оксида углерода, хемосорбированного на Cu–Zn–Cr/SiO₂ катализаторе при температуре 200⁰C, присутствуют п.п. 2175, 2115, 2020, 1950, 1400, 1000 см⁻¹. П.п. 2175 и 2115 см⁻¹ соответствуют линейной адсорбции СО на центрах, в состав которых входят окисленные формы Мⁿ⁺. П.п. 2020 и 1950 см⁻¹ характерны для СО, адсорбированного на М⁰-центрах соответственно в линейной и мостиковой формах. Присутствие в ИК-спектре СО_{адс} п.п. в области 1400-1000см⁻¹ может быть связано с образованием формиатных структур [8-12]. В ИК- спектре СО, хемосорбированного в аналогичных условиях на поверхности Cu–Zn–Cr /Al₂O₃ катализатора имеются п.п. 2140, 2065 см⁻¹, относящиеся к линейным формам хемосорбции СО на Мⁿ⁺ и М⁰ - центрах, и 1550, 1320 и 900см⁻¹, которые соответствуют формиатным и карбонильным структурам. Для ИК -спектров СО, адсорбированного на Cu–Zn–Cr/Al₂O₃+ZSM –катализаторе, характерно присутствие интенсивных п.п.2155, 2070 см⁻¹ (линейные формы СО_{адс} на Мⁿ⁺ и М⁰ – центрах), 1960 см⁻¹ (мостиковой формах СО_{адс} на М⁰-центрах), 1580 и 1320 см⁻¹ (формиатно- карбонильные структуры).

Следует отметить, что оксид углерода, использованный в качестве спектрального зонда, с одной стороны, позволяет оценить состояние металла, входящего в состав катализатора, а с другой – является общепризнанным ИК-спектроскопическим тестом на льюисовские кислотные центры. Согласно [9], п.п. 2175, 2155, 2140, 2115 см⁻¹ соответствует линейной адсорбции СО на льюисовских центрах, в состав которых входят окисленные формы Мⁿ⁺.

Для выяснения энергетического состояния и количества кислотно-основных центров на поверхности Cu-Zn-Cr /носитель катализаторов (носитель - SiO₂, Al₂O₃ и Al₂O₃+ZSM), был использован метод температурно–программированной десорбции аммиака. Результаты исследования показали, что кислотные центры Cu-Zn-Cr/ SiO₂ - катализатора энергетически неоднородны. На термодесорбционных кривых присутствуют четыре температурных максимума: 150⁰C (α -форма), 280⁰C (β -форма) 450⁰C (δ -форма) и 590⁰C (γ -форма). Количество аммиака в α - , β - и δ -формах равно 5,16•10⁻⁴, 7,99•10⁻⁴ и 6,12•10⁻⁴моль NH₃/г катализатора соответственно. Содержание γ -формы значительно выше и составляет 15,77•10⁻⁴моль NH₃/г катализатора. Суммарная кислотность равна 35,04•10⁻⁴моль NH₃/г катализатора.

Энергетическое состояние кислотных центров на поверхности Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ существенно отличается от наблюдаемого для Cu-Zn-Cr/ SiO₂ –катализатора. В спектре термодесорбции NH₃ с поверхности Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ имеется три максимума с T_{дес} = 155 (α -форма), 310 (β -форма) и 570 ⁰C (γ -форма). δ -Форма адсорбированного аммиака с T_{дес} в области 450⁰C на поверхности Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ –катализатора не обнаружено. Количество NH_{3адс} равно 3,61•10⁻⁴ (155⁰C), 3,45•10⁻⁴ (310⁰C) и 14,24•10⁻⁴ (570⁰C) моль NH₃/г

катализатора. Суммарное количество аммиака, десорбирующего с поверхности Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ – 21,30•10⁻⁴ моль NH₃/г катализатора.

Введение цеолита ZSM в состав Cu-Zn-Cr/Al₂O₃ меняет кислотные характеристики катализатора: температурные максимумы NH_{3дес} смещаются до 200, 365 и 630⁰С. Количество NH_{3зале} составляет 2,13•10⁻⁴ (200⁰С), 9,89•10⁻⁴ (365⁰С) и 13,45•10⁻⁴ (630⁰С) моль NH₃/г катализатора. Суммарное количество аммиака, десорбирующего с поверхности Cu-Zn-Cr /Al₂O₃+ZSM-катализатора, равно 25,47•10⁻⁴ моль NH₃/г катализатора.

Заключение

Таким образом установлено, что на поверхности Cu-Zn-Cr/носитель- катализаторов, в том числе промотированных цеолитом ZSM, кислотные центры сосуществуют с металлическими: физико-химическими методами показано, что для катализаторов характерны кислотные, M⁰ - или Mⁿ⁺ - металлические и смешанные центры. В состав кислотных центров могут входить металлы (Cu, Zn, Cr) с различной степенью окисления. В случае цеолитсодержащего катализатора металлы активной фазы могут быть закреплены как внутри полостей цеолита, так и на их внешней стороне, что согласуется с данными [9, 12] и подтверждается данными электронной микроскопии, ТПД аммиака и ИК-спектроскопии адсорбции молекулы-зонда СО. Дисперсность активных центров Cu-Zn-Cr- катализаторов зависит от природы носителя и меняется в следующей последовательности



Этот ряд коррелирует с изменением количества водорода, хемосорбированного на поверхности Cu-Zn-Cr/носитель - катализаторов: общее количество десорбированного водорода уменьшается симбатно снижению дисперсности частиц на поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Металлические катализаторы. под. ред. Д.В. Сокольского, Алма-Ата: Наука. 1982. 288с.
- 2 *Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б* Каталитическая переработка синтез-газа. Алматы: 2000, 249с.
- 3 *Исаков Я.И.* Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе. //Нефтехимия. 1998, Т.38. №6, с.404-438.
- 4 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука. 1982. 272 с.
- 5 Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев.: Наука. 1975. – 326с

6 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Наука. 1960. 290с.

7 Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир. 1972. 229с.

8 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

9 Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Наука СО РАН. 1992. 253с.

10 Андерсон Р. Экспериментальные исследования катализа. М.: Мир. 1972.480с. 11. Чукин Г.Д., Сериков П.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов, механизм их образования и разрушения. // Кинетика и катализ. 1999. Т.40, с. 628-635.

12 Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом //Кинетика и катализ. 1999. Т.40. №3. С.472-479.

REFERENCES

1 Metllitcheskie katalizatory. Alma-Ata. Nauka. 1982. 288 p (in russ)

2 Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. Kataliticheskaja pererabotrf sintez-gaza. Almaty. 2000. 249p. (in russ)

3 Isakov Ia. I. Neftehimia. 1998.V.38. N 6. P.404-438. (in russ)

4 Ione K.G. Polifunksionalniy kataliz na ceolithah. Novosibirsk. Nauka. 1982. 272 p. (in russ)

5 Piliankebich A.N. Prosvechivaushay elektronnaya mikroskopiay .Kiev. Nauka. 1975.326 p. (in russ)

6 Lukianovich V.M. Elektronnaya mikroskopiay vfiziko-himicheskikh issledovaniyah. M.Nauka. 1960. 290 p. (in russ)

7 Shimmel G. Metodika elektronnoi mikroskopii. M. Mir. 1972. 229 p. (in russ)

8 Lohov U.A., Davidov A.A. Kinetika i kataliz. 1980. V.21. N6.1523-1529. (in russ)

9 Paukshitis E.A. Infrakrasnaya spektroskopija v geterogennom kislotno-osnovnom katalize.Nauka SO RAN. 1992. 253 p(in russ)

10 Anderson P. Eksperimentalnie issledovania kataliza. M. Mir.1972. 480 p. (in russ)

11 Chukin G.D., Serikov P.U. Kinetika i kataliz. 1999. V.40. 628-635 (in russ)

12 Lamberov A.A., Romanova P.G., Liakumovuch A.G. Kinetika i kataliz. 1999. V.40.472-479. (in russ)

Резюме

Б. Туктин, Л.Б. Шаповалова, М. Байбатшаев

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

МЫСҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІНЕ ТАСЫМАЛДАҒЫШ ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

Тасымалдағыш табиғатының Cu-Zn-Cr-катализаторларының (тасымалдағыш – SiO₂, Al₂O₃ және Al₂O₃+ZSM) құрылымы мен олардың белсенді орталықтарының күйіне әсері зерттелді. Катализаторларда M⁰ - немесе Mⁿ⁺ - қышқылдық орталықтарының болатындығы анықталды. Cu-Zn-Cr-катализаторлар бетіндегі бөлшектердің дисперстілігі тасымалдағыштың табиғатына байланысты және келесі қатар бойынша өзгереді:

Cu-Zn-Cr/Al₂O₃+ZSM Cu-Zn-Cr/SiO₂> Cu-Zn-Cr/Al₂O₃. Дисперстілік
хемосорбцияланған сутектің мөлшеріне байланысты өзгереді.

Кілт сөздер: катализатор, тасымалдағыш, дисперстілік, белсенді орталық.

Summary

B. Tuktin, L.B. Shapovalova, M. Baibatshaev

(D.V. Sokolsky Institute of organic Catalysis and electrochemistry, Almaty)

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUPPORT OVER THE STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS

It was studied the influence of support nature (SiO_2 , Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$) over the structure and the dispersion of active centers of Cu-Zn-Cr-catalysts. It was shown that the catalysts as characterized by the presence of acid and M^0 - or M^{n+} - centers. Dispersed particles on the surface of Cu-Zn-Cr-catalysts depends on the nature of the support and changes in the following order: Cu-Zn-Cr / $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ Cu-Zn-Cr / $\text{SiO}_2 >$ Cu-Zn-Cr / Al_2O_3 . Symbolically dispersion changes the quantity of the chemisorbed hydrogen.

Key words: catalysts, support, dispersion, active center.

Поступила 15.05.2013 г.