

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723:546.11:544.47

ТЕКСТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

© 2023 г. Д. А. Прозоров^а, *, Р. Н. Румянцев^а, А. В. Афинеевский^а, Д. В. Смирнов^а,
К. А. Никитин^а, Т. Ю. Осадчая^а, Н. Е. Гордина^а

^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметьевский проспект, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: prozorovda@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В работе исследованы массивные катализаторы процессов гидрирования карбонильной группы сходного состава, содержащие медь, цинк, алюминий и кислород, но полученные различными методами: прокаливанием смеси солей с последующим восстановлением в токе водорода и выщелачиванием сплавов металлов. Изучено влияние химического состава и условий синтеза таких медьсодержащих катализаторов на их морфологию поверхности и текстурные свойства. Получены величины адсорбции водорода на исследованных катализаторах методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Показано наличие отдельных форм адсорбированного водорода с различной энергией связи «металл–водород». Дано объяснение различию в адсорбционных свойствах по отношению к водороду.

DOI: 10.31857/S0044185623700626, EDN: PQXTOS

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема прогнозирования активности и селективности систем на основе переходных металлов является одной из центральных задач науки о катализе. Согласно современным теоретическим представлениям каталитические свойства переходных металлов определяются адсорбционной способностью активной поверхности по отношению к участникам реакции. Одна из основных особенностей адсорбции реакционно-способных газов на каталитически активных металлических поверхностях заключается в том, что образуются различные адсорбционные состояния, или индивидуальные формы веществ-участников реакции [1, 2]. В случае адсорбции водорода, экспериментально доказано, что подобные адсорбционные состояния, обладающие различной реакционной способностью по отношению к ненасыщенным соединениям, определяют активность и селективность катализаторов в реакциях гидрогенизации [2–4].

Целью работы являлось установление связи между методом синтеза массивных медьсодержащих катализаторов, морфологией их поверхности, текстурными характеристиками и адсорбционными свойствами по отношению к водороду.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез массивных медьсодержащих катализаторов

Катализатор ММ, традиционно используемый в процессе синтеза метанола, получали по следующей методике: растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями 0.6 моль л^{-1} смешивали в заданных соотношениях для получения состава катализатора, приведенного в табл. 1, затем смесь осаждали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при 70°C и интенсивном перемешивании в течение 1 ч. После фильтрации и промывки прекурсор сушили при 120°C в течение 5 ч и кальцинировали при 350°C в течение 4 ч. Далее прекурсор восстанавливали в токе водорода при 250°C в течении 30 мин, скорость подъема температуры 4°C, масса загрузки в реактор 2 г.

Медьсодержащий катализатор, приготовленный по описанной технологии, аналогичен промышленным образцам [5].

Катализатор Д получали с помощью выщелачивания сплава Деварда. Выщелачивание проводили 25% водным раствором гидроксида натрия при температуре 0°C в течение 1 ч, далее меняли раствор щелочи на свежий и при температуре 50°C выдерживали еще в течение 2 ч. Полученный таким образом катализатор обладал развитой поверхностью и содержал в своем объеме, как ме-

Таблица 1. Элементный состав катализатора синтеза метанола

Элемент Содержание, %	Cu	Zn	O	Al	Fe
ММ	55.39	21.96	19.75	2.90	—
Д	75.23	8.11	15.68	0.88	0.1

таллы, так и оксиды. Состав полученного готового катализатора приведен в табл. 1.

2.2. Адсорбционный эксперимент

Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®.

Условия проведения эксперимента: скорость подъема температур 5°/мин, ток ионизации 70 В, дискретность измерений 5 шт/с. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950°C в атмосфере аргона.

Подготовка катализаторов к эксперименту осуществлялась следующим образом. Катализатор марки ММ восстанавливали в токе водорода, а катализатор марки Д после выщелачивания отмывали от щелочи. Затем подготовленный катализатор переносили в платиновый тигель прибора термического анализа под слоем воды. В ходе термического эксперимента на масс-спектрометре фиксировались осколки с молекулярными масса-

ми: 1; 2; 8; 16; 17; 18; 19; 20; 32; 33; 34; соответствующие молекулярному и атомарному водороду, воде и кислороду. Данные по молекулярным массам осколков и вероятности их возникновения взяты по международной базе NIST. Ранее было показано, что подобный подход позволяет провести эксперимент и выявить все индивидуальные адсорбционные формы водород [6].

2.3. Физико-химические методы анализа

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-химических исследований:

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$, скорость сканирования 4°/мин, дискретность — 0.01°. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовалась кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Для определения удельной площади поверхности и распределения пор использовали метод низкотемпературной адсорбции азота.

Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Морфология и текстурные свойства каталитических систем

В работе получен комплекс данных характеризующих морфологию поверхности исследуемых каталитических систем. На рис. 1, 2 представлены изображения поверхности, в зависимости от раз-

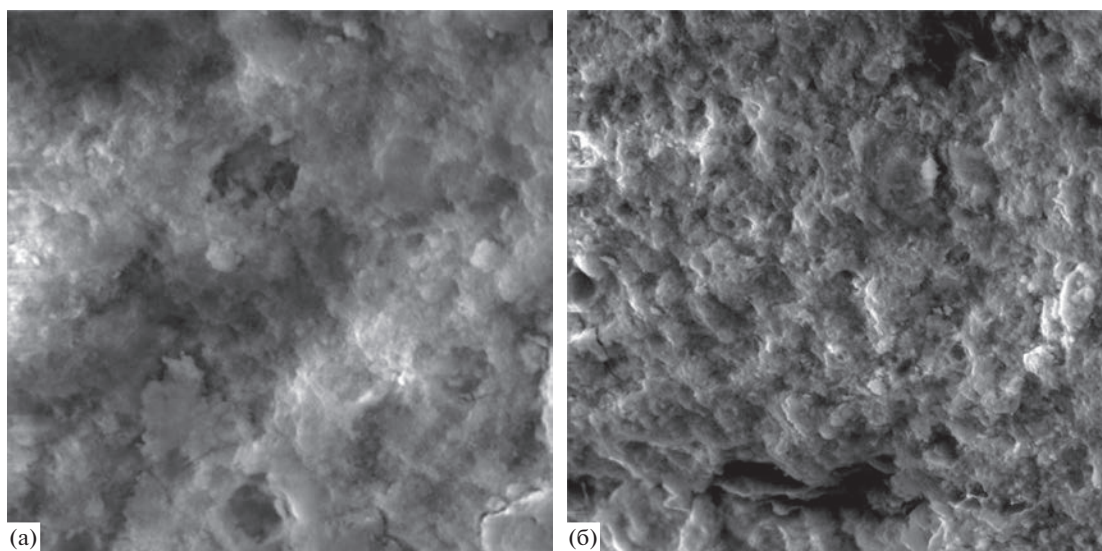


Рис. 1. Микрофотографии катализатора синтеза метанола марки ММ, снятые в режиме контраст по топографии. (а) Размер видимой области составляет 28.9 мкм. (б) Размер видимой области составляет 101 мкм.

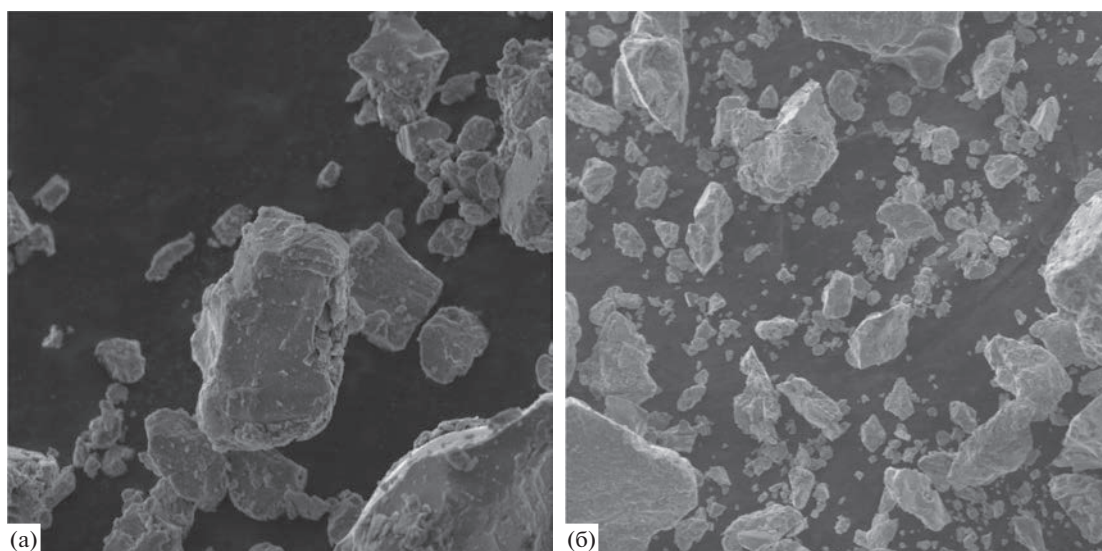


Рис. 2. Микрофотографии массивных медьцинковых катализаторов на основе сплава Деварда, отснятые в режиме контраст по топографии. (а) Размер видимой области составляет 28.9 мкм. (б) Размер видимой области составляет 101 мкм.

мера видимого поля для катализатора марки ММ наблюдается вспученная агломерированная поверхность с высокой неоднородностью и шероховатостью, поверхность же катализатора, полученного на основе сплава Деварда, обладает значительно более гладкой поверхностью, большинство неровностей вызвано механической деформацией гранул, сами гранулы резко очерчены и имеют четкие границы.

РФА образцов катализаторов (рис. 3) показывает, что на дифрактограммах катализатора ММ

присутствуют рефлексы, характерные для фаз оксидов меди со структурой тенорита, цинка со структурой цинкита [7]. Уширенные рефлексы в области углов $2\theta = 30^\circ - 45^\circ$ свидетельствует об образовании медьцинкового твердого раствора [8]. Катализатор на основе сплава Деварда, несмотря на схожий химический состав (табл. 1) содержит в своем объеме значительную часть металлических меди и цинка. На рентгенограммах прослеживается наличие большого числа ярко-выраженных рефлексов, что свидетельствует о большей кри-

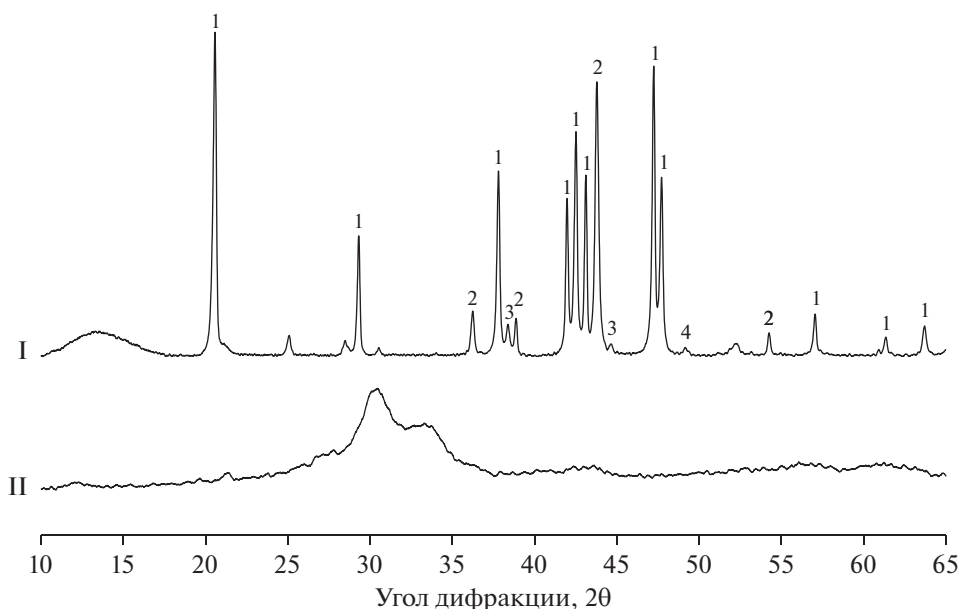


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов катализаторов. I — массивный медьсодержащий катализатор на основе сплава Деварда. II — катализатор синтеза метанола марки ММ. 1 — $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2$; 2 — Zn; 3 — Al; 4 — Cu.

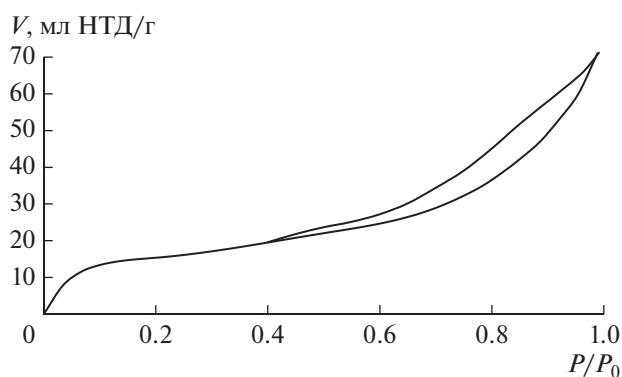


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции азота образца катализатора марки ММ.

Таблица 2. Распределение пор относительно их общего объема

D_p , нм	dV_i/V_{sum} , %	
	ММ	Д [9]
3.4	6.33	5.1
4.4	1.73	—
5.8	18.14	10.3
8.4	28.62	8.5
14.9	38.47	19.7
29.3	6.69	32.0
49.7	—	10.2
78.9	—	14.2

сталличности структуры катализатора (рис. 3, I). Катализатор марки ММ окристаллизован частично. На рентгенограмме наблюдаются дифракционные отражения от кристаллической фазы и диффузные гало от аморфной фазы.

Катализатор марки ММ имеет довольно развитую удельную поверхность, которая составляет $75.6 \pm 2.4 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 4 и приведены изотермы адсорбции/десорбции азота катализатора марки ММ.

Изотерма адсорбции/десорбции азота на медном катализаторе, полученном из сплава Деварда, опубликована в работе [9]. Из сравнения изотерм катализатора марки ММ и Д видно, что обе изотермы являются типичными изотермами IV типа, т.е. являются мезопористыми адсорбентами с небольшим количеством микропор [10]. Тем не менее, если изотерма катализатора на основе сплава Деварда относится к Н1, то изотерма катализатора марки ММ ближе к Н3, то есть у такого

катализатора более пластинчатые частицы с щелевидными порами, что хорошо согласуется с данными РЭМ, и объясняется разным способом получения: выщелачивание и метод осаждения.

В табл. 2 показано распределение пор для рассматриваемых катализаторов. Таким образом, можно утверждать, что растворный метод получения катализатора дает более узкое распределение пор, тогда как выщелачивание приводит к образованию больших пор.

В табл. 3 были сведены основные текстурные характеристики исследованных катализаторов. Здесь видно, что основное различие в площади удельной поверхности, которая у катализатора марки ММ в полтора раза больше, чем у катализатора на основе сплава Деварда, но при этом общий объем пор у него больше за счет наличия пор с большим диаметром.

3.2. Величины адсорбции водорода на медьсодержащих катализаторах

Данные, полученные с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, представлены в табл. 4. Осколки с молекулярными массами 32, 33 и 34 соответствуют кислороду, который содержался в аргоне как примесь (в работе использовали особо чистый аргон 99.998 об. %, кислорода 0.0002 об. %).

Экспериментальные данные, полученные с помощью комплекса термического анализа и масс-спектрометрии, позволяют утверждать, что на поверхности медных массивных катализаторов присутствуют как молекулярные, слабосвязанные формы водорода [4, 11], так и атомарные ионизированные — прочносвязанные, с температурами десорбции до 450°C [4, 12]. Молекулярный водород практически полностью уходил при изотермической выдержке катализатора при температуре 30°C . Величины общего содержания водорода в каталитических системах представляют собой совокупность величин адсорбированного, растворенного и окклюдированного водорода. Однако, согласно данным литературы в реакции восстановления карбонильной группы участвуют в основном атомарные ионизированные, прочносвязанные формы водорода [13, 14].

Таблица 3. Текстурные характеристики катализаторов марки ММ и Д

№	Катализатор	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Радиус частиц, мкм	d^* , нм	Размер ОКР, нм	Объем пор с R меньше 94.6 нм, $\text{см}^3/\text{г}$
1	ММ	75.6 ± 2.4	15 ± 0.1	1.34	5.56	0.143
2	Д	49.2 ± 4.8	17 ± 0.1	2.31	14.3	0.159

Таблица 4. Материальный баланс каталитических систем насыщенных водородом

Компоненты каталитической системы	Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а. е. м.	Количество компонентов каталитической системы, мг	
		ММ	Д
H ₂	1	5.36×10^{-7}	9.55×10^{-6}
	2	2.87×10^{-6}	5.112×10^{-5}
H ₂ O	8	1×10^{-4}	1×10^{-5}
	16	1.95×10^{-1}	3.48×10^{-2}
	17	3.991	7.10×10^{-1}
	18	17.336	3.085
	19	1.7×10^{-2}	3.7×10^{-3}
	20	5.25×10^{-2}	9.3×10^{-3}
O ₂	32	4.27×10^{-1}	7.6×10^{-2}
	33	4.2×10^{-4}	7.4×10^{-5}
	34	2.1×10^{-3}	3.7×10^{-4}
Катализатор		23.88	70.62
Итого		45.9	74.53

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большую удельную площадь у катализатора марки ММ (75.6 м²/г), по сравнению с катализатором марки Д (49.2 м²/г), тем не менее активная площадь поверхности меди у первого — 53.2 м²/г [5], а у второго близка к удельной [9]. Кроме того, при приготовлении катализатора марки Д используется уже восстановленная медь, которая потом дополнительно насыщается атомарным водородом при выщелачивании. И напротив, катализатор марки ММ готовится путем восстановления молекулярным водородом оксида меди, который очевидно восстанавливается преимущественно на поверхности и не полностью. Таким образом, становится понятно, почему согласно данным табл. 4 в катализаторе, приготовленном из сплава Деварда, водорода на порядок больше, чем в катализаторе ММ. Тем не менее, активность выше именно у катализатора марки ММ [15–17]. Согласно представленным данным, это может быть объяснено меньшей кристалличностью и более узким распределением пор, объем которых больше для пор размером до 15 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/> и использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланидус А.Л. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
2. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В. и др. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогени-

зации / Под ред. Князева А.В. Казань: Бук, 2018. 316 с.

3. Клячко А.Л. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 5. С. 1218–1223.
4. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
5. Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 56–64.
6. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI. № 2. С. 39–45.
7. Гижевский Б.А., Галахов В.Р., Козлов Е.А. // Петрология. 2012. Т. 20. № 4. С. 351–351.
8. Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 4. Р. 48–51.
9. Huang Y.-B., Zhang J.-L., Zhang X. et al. // Fuel Processing Technology. 2022. V. 237. P. 107448.
10. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В. и др. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5–15.
11. Акулова Ю.П. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иванов: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2009. 256 с.
12. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. Алмата: Наука, 1973. 279 с.
13. Мохов В.М., Попов Ю.В., Бессей И.Б. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. Т. 10. № 4. С. 91–94.
14. Morandi F., Longato B., Bresadola S. // J. Organometallic Chemistry. 1982. V. 239. P. 377–384.
15. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. Москва: Химия, 1992. 272 с.
16. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД Интелект, 2013. 504 с.
17. Сазонов И.В. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2010. № 2. С. 117–122.