Минюкова Татьяна Петровна. Физико-химические основы регулирования каталитических свойств катализаторов на основе Cu- и Fe-содержащих оксидных соединений для синтеза и дегидрирования метанола и паровой конверсии СО: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.04 / Минюкова Татьяна Петровна;[Место защиты: Томский государственный университет].- Томск, 2014.- 278 с.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук

на правах рукописи

МИНЮКОВА Татьяна Петровна

Физико-химические основы регулирования каталитических свойств катализаторов на основе Cu- и Fe-содержащих оксидных соединений для синтеза и дегидрирования метанола и паровой

конверсии СО

Специальность 02.00.04

Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант Доктор химических наук, профессор.

Юрьева Тамара Михайловна

Новосибирск - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 4

Актуальность исследования 4

Обоснование выбора в качестве объектов исследования Cu- и Fe-содержащих оксидных катализаторов

синтеза и дегидрирования метанола и паровой конверсии СО 7

Краткое описание каталитических реакций 10

Цели и задачи работы 12

Научная новизна 12

Практическое значение 13

Основные положения, выносимые на защиту: 13

Апробация работы 14

Публикации 15

Личный вклад автора 15

Объем и структура работы 15

Список применяемых в диссертации сокращений 16

ГЛАВА 1. Медьсодержащие катализаторы на основе гидроксосиликатов и гидроксокарбонатов. Закономерности фазовых превращений катализаторов и формирования активной формы меди. Каталитические свойства меди, полученной восстановлением из различных оксидных предшественников 17

РАЗДЕЛ 1.1. Приготовление Cu/Si02 и CuZn/Si02 гидроксосоединений и исследование их фазовых

превращений в ходе термообработки, восстановительной активации и реокисления 20

1.1.1. Фазовый состав Си/8Ю2, Zn/SiO2 и Си2п/8Ю2 образцов до термической обработки 21

1.1.2. Фазовый состав восстановленных образцов Cu/SiO2 и CuZn/SiO2 41

1.1.3. Эволюция CuZn/SiO2 восстановленных катализаторов в ходе реокисления 52

РАЗДЕЛ 1.2. Приготовления CuZnCr(Al) гидроксосоединений и исследование их фазовых превращений в ходе термообработки, восстановительной активации и реокисления 61

1.2.1. Формирование CuZnCr(Al) оксидных катализаторов 62

1.2.2. Эволюция структуры СuZnCr(Al) оксидных катализаторов при восстановлении и последующем

реокислении в мягких условиях 78

РАЗДЕЛ 1.3. Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов на основе гидроксосиликатов и

гидроксокарбонатов меди 92

1.3.1. Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов в синтезе метанола 93

1.3.2. Каталитические свойства в реакции дегидрирования метанола 109

1.3.3. Каталитические свойства в реакции паровой конверсии СО 121

РАЗДЕЛ 1.4. Возможность регулирования каталитических свойств медьсодержащих оксидных

катализаторов в процессе их синтеза и формирования 128

Выводы по Главе 1 137

ГЛАВА 2. Приготовление и исследование оксидных железо-содержащих катализаторов на основе оксогидроксосоединений - предшественников. Исследования закономерностей превращения соединений-

предшественников в ходе термообработки и активации. Каталитические свойства в реакции паровой

конверсии СО 140

Раздел 2.1. Получение и характеризация оксогидроксидных и оксидных соединений железа различного фазового и химического состава 150

Раздел 2.2. Каталитические свойства Fe-содержащих катализаторов, полученных из разных соединений-предшественников в реакции паровой конверсии СО 161

2.2.1. Среднетемпературная паровая конверсии СО (623 К и выше) 161

2.2.2. Низкотемпературная паровая конверсия СО (ниже 623 К) 169

2.2.3. Исследование состояния меди, отвечающего за активность в области температур ниже 623 К, в

катализаторе на основе двухполосного ферригидрита 174

Выводы по Главе 2 178

ГЛАВА 3. Разработка научных основ к созданию технологии получения оксидных Си- и Fe-содержащих

катализаторов 180

Раздел 3.1. Основные технологические принципы приготовления оксидных катализаторов 180

Cu-Zn-Al-Cr катализатор низкотемпературной конверсии CO водяным паром, полученный методом

соосаждения 184

Fe-Cr и Fe-Cr-Cu катализаторы среднетемпературной конверсии СО, полученные методом

соосаждения 196

Последующие стадии получения катализатора 202

Раздел 3.2. Пример практической реализации предложенного подхода - разработка состава и технологии приготовления высокоэффективного катализатора алкилирования анилина метанолом. Наработка опытной (1,5 т) и промышленной (3 т) партии катализатора на Ангарском заводе

катализаторов и органического синтеза 205

Заключение по Главе 3 213

Выводы по Главе 3 213

Выводы 215

Список публикаций по диссертации 219

Благодарности 224

Приложение 1. Методики 226

Методики приготовления образцов 226

Методики физико-химических исследований 229

Описание структур гидроксо- и оксидных соединений, исследованных в работе 230

Методика определения количества активных Fe центров катализаторов методом титрования N2O ....236

Методики каталитических измерений 240

Методики обработки результатов каталитических измерений 246

Приложение 2. Акт о выработке партии катализатора ИКА-33-3 255

Список литературы

Выводы

1. В условиях, обеспечивающих глубокое химическое взаимодействие компонентов, синтезированы образцы гидроксосиликатов Cu и Cu-Zn, гидроксокарбонатов Cu-Zn и Cu-Zn-Al-Cr и оксогидроксидов Fe со структурами хризоколлы, цинксилита, гидроцинкита-аурихальцита, гидроталькита, малахита, гетита, гематита, ферригидрита. Исследована динамика их превращений при термообработке на воздухе, в инертной и восстановительной атмосферах методами термогравиметрии, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, просвечивающей ЭМ, в том числе, высокого разрешения, магнитной восприимчивости. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:
2. **Гидроксосиликаты** Cu со структурой типа хризоколлы и Cu-Zn со структурой типа цинксилита при термообработке в кислородной и инертной средах сохраняют фазовый состав до 823 К. В ходе их активации в среде водорода при температуре 450-600 К происходит образование устойчивых до 723 К наночастиц Cu**0** размером 4-5 нм на поверхности оксида кремния и цинксилита, соответственно. Последующее мягкое реокисление приводит к образованию независимых фаз оксидов меди (Cu2O и ^O) и оксида кремния и цинксилита.
3. **Гидроксокарбонаты** Cu-Zn-Cr-Al при термообработке в кислородной, инертной средах и при восстановлении водородом претерпевают следующие превращения:

**Гидроксокарбонаты со структурой типа гидроцинкита-аурихальцита** при термообработке при 573-773 К превращаются в анионно-модифицированный ZnO со структурой типа вюрцита, в котором растворяются ионы Cu2+, Cr3+ и/или Al3+. При температуре выше 773 К происходит удаление примесных анионов с образованием смеси фаз индивидуальных оксидов. В результате восстановления водородом твердых растворов в анионно-модифицированном ZnO образуются наночастицы Cu**0** размером 3-5 нм, эпитаксиально связанные с поверхностью. В ходе реокисления в мягких условиях ионы меди возвращаются в структуру ZnO.

**Гидроксокарбонаты Cu-Cr со структурой типа гидроталькита** при термообработке при 573-773 К превращаются в высокодисперсный анионно- модифицированный оксид со структурой типа шпинели. В результате

восстановления хромита меди водородом образуются наночастицы металлической меди размером 5-10 нм, эпитаксиально связанные с поверхностью

высокодефектной шпинели. При реокислении в мягких условиях происходит возвращение ионов меди в структуру шпинели, то есть наблюдается явление обратимости восстановления.

1. 3. **Оксогидроксиды железа со структурами типа гетита и ферригидрита** немодифицированные и модифицированные ионами Cr и Си в количестве <3 % ат. переходят в оксиды со структурой гематита при 573 К и 873 К, соответственно. В среде Н**2**+Н**2**О при температуре 573-623 К происходит их превращение в оксиды со структурой типа шпинели (магнетит), при этом удельная поверхность образца на основе ферригидрита превосходит почти на порядок удельную поверхность образца на основе гематита. **В реакции паровой конверсии СО** в области температур 623-723 К активность этих катализаторов пропорциональна величине удельной поверхности.
2. Каталитические свойства образующихся в процессе активации наночастиц Cu0 определяются характером их взаимодействия с поверхностью оксида- носителя. Свойства последнего зависят от состава и структуры исходного гидроксосоединения. В анионно-модифицированных ZnO\* и CU&**2**O**4** со структурой шпинели образующиеся частицы эпитаксиально связаны с поверхностью оксида. Для гидроксосиликатов эпитаксиальная связь наночастиц Cu0 не наблюдается, в то же время их высокая устойчивость указывает на стабилизацию наночастиц поверхностью силиката. Структура частиц Cu0 и характер взаимодействия с поверхностью оксидного носителя определяет их реакционную способность в следующих реакциях:

II.1. **В синтезе метанола** высокую активность и селективность имеют катализаторы, полученные из оксидных предшественников со структурой типа вюрцита. Образцы на основе шпинели малоактивны в синтезе метанола, а на основе CuO - активны, но малоустойчивы в условиях реакции. Катализаторы на основе гидроксосиликата меди-цинка со структурой цинксилита заметно активнее катализатора на основе гидроксосиликата меди типа хризоколлы, и они оба значительно уступают Си^п-Л1(Сг)-оксидному катализатору со структурой вюрцита как по активности, так и по селективности.

Удельная активность катализаторов возрастает в ряду:

Cu/SiO**2** (из хризоколлы) < Си//шпинель < Cu/ZS << Cu//ZnO.

1. **Реакция дегидрирования метанола** протекает на всех исследованных

катализаторах последовательно с образованием метилформиата в качестве промежуточного вещества. Активность и селективность определяются соотношением скоростей последовательных реакций и зависят от степени превращения метанола. Катализаторы на основе цинксилита, хромита меди и а.м. ZnO со структурой вюрцита имеют более высокую активность в реакции образования метилформиата, тогда как катализатор на основе гидроксосиликата меди типа хризоколлы высоко активен в реакции его разложения. Подбирая состав катализатора и условия проведения процесса можно осуществлять

высокоэффективное получение как свободного от СО метилформиата, так и чистого синтез-газа.

1. **В реакции паровой конверсии СО** активность медьсодержащих образцов на основе шпинели и а.м. твердого раствора Си и A1 и/или Сг в ZnO со структурой вюрцита значительно выше, чем активность катализаторов на основе гидроксосиликатов (Cu/SiO**2** и Cu/ZS). Оптимальный катализатор для процесса паровой конверсии СО под давлением должен преимущественно содержать фазу хромита-алюмината меди-цинка со структурой шпинели. Катализатор с высоким содержанием меди в твердом растворе в а.м.ZnO, целесообразно использовать только при низком давлении.
2. Образцы на основе ферригидрита, модифицированные ионами Cu в количестве 4^12 % ат. после активации в среде (Н**2**+Н**2**О) содержат на поверхности магнетита наночастицы Си**0** размером ~ 2 нм. Наночастицы Си**0** обеспечивают высокую активность в области низких температур вплоть до 553-573 К.
3. В результате проведенного исследования установлены способы управления реакционной способностью Си- и Fe-содержащих оксидных катализаторов на ранних этапах приготовления. Активный катализатор для каждого процесса может быть получен терморазложением определенного гидроксосоединения с последующей активацией при оптимальных условиях.
4. Разработаны научные основы технологии приготовления многокомпонентных оксидных Cu- и Fe-содержащих катализаторов,

обеспечивающей оптимальные для данной каталитической системы активность и селективность. В основе лежат развитые в настоящей работе представления о способах управления каталитическими свойствами оксидных катализаторов в ходе их синтеза и формирования и о гарантированном получении катализаторов с воспроизводимыми свойствами за счет однородности химического и фазового состава катализаторной массы. Технология производства FeCrCu CuZnAlCr оксидных катализаторов передана на АЗКиОС. Эффективность предложенной технологии продемонстрирована на практике. Опытная партия (1,5 т) и промышленная партия (3 т) CuAl оксидного катализатора алкилирования анилина метанолом ИКА-33-3 произведены на АЗК и ОС. Эксплуатация произведенных партий в промышленном агрегате показала высокую эффективность наработанных катализаторов (активность, селективность, срок службы).