**Булавченко, Ольга Александровна. Структурные аспекты активации оксидных алюмокобальтовых и алюмомарганцевых катализаторов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Булавченко Ольга Александровна; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН].- Новосибирск, 2010.- 143 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-2/590**

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

**0>**

Булавченко Ольга Александровна

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ АКТИВАЦИИ ОКСИДНЫХ

АЛЮМОКОБАЛЬТОВЫХ И АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

02.00.04. - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук

Черепанова Светлана Витальевна

доктор физико-математических наук

Цыбуля Сергей Васильевич

Новосибирск - 2010

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1 Исследование процессов активации оксидных катализаторов с

использованием in situ рентгенографии 10

1.2 Кобальтовые катализаторы для синтеза Фишера-Тропша 14

1.2.1 Синтез Фишера-Тропша (СФТ) 14

1.2.2 Катализаторы, используемые в СФТ 15

1.2.3 Механизм СФТ на кобальтовых катализаторах 16

1.2.4 Исследование процесса восстановления нанесенных катализаторов 17

1.2.5 Исследование процесса восстановления массивных (монофазных)

образцов оксида кобальта ] 19

1.2.6 Влияние носителя на процесс восстановления 20

1.2.7 Роль паров воды в процессе восстановления 23

1.2.8 Влияние промоторов и модифицирующих добавок на процесс

восстановления 23

1.2.9 Заключение к обзору литературы по кобальтовым катализаторам 25

1.3 Алюмомарганцевые катализаторы глубокого окисления 25

1.3.1 Глубокое окисление углеводородов 26

1.3.2 Система Mn-Al-0 28

1.3.3 Эффект термоактивации 32

1.3.4 Заключение к обзору литературы по алюмомарганцевым катализаторам

глубокого окисления 36

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 38

2.1 Рентгеновская дифракция 38

2.1.1 Экспериментальные установки 38

2.1.2 Уточнение структурных параметров 39

2.1.3 Определение параметров микроструктуры 41

2.1.4 Моделирование рентгеновских дифракционных картин для одномерно

разупорядоченных структур 41

2.1.5 Определение состава твердого раствора по параметру решетки 42

2.2 Дополнительные методы исследования 44

**9**

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

ОКСИДА КОБАТЬТА Со304 47

3.1 Приготовление образцов 47

3.2 Исследование исходных образцов С03О4 48

3.2.1 Рентгенофазовый анализ 48

3.2.2 Микроструктурный анализ 48

3.2.3 Рентгеноструктурный анализ 50

3.2.4 Термогравиметрический анализ 52

3.2.5 Эффект поверхности 53

3.2.6 Инфракрасная (ИК) спектроскопия 54

3.2.7 Электронная микроскопия 58

3.3 Изучение процесса восстановления 60

3.3.1 Рентгеновское дифракционное исследование in situ в токе 100% Н2 60

3.3.2 Термогравиметрнческий анализ в токе водорода 64

3.3.3 Температурно-программируемое восстановление 66

3.3.4 Рентгеновское дифракционное исследование in situ в атмосфере 6% Н2

+94%Не 68

3.3.5 Рентгенографические in situ исследования в атмосфере 100% Н2 при

варьировании скорости потока 69

3.3.6 Дифференцирующее растворение 71

3.4 Исследование образцов С03О4, допированных ионами алюминия 75

3.4.1 Метод приготовления 75

3.4.2 Рентгенофазовый анализ 76

3.4.3 Температурно-программируемое восстановление 77

3.4.5 Рентгеновское дифракционное in situ исследование восстановления

твердых растворов Со3.хА1х04 в токе 100% Н2 79

3.4.6 Рентгеновский микроанализ (EDX) 80

3.5 Реальная структура частиц металлического кобальта .' 81

3.5.1 Дефекты в металлических частицах, полученных восстановлением

массивных образцов С03О4 81

3.5.2 Дефекты в металлических частицах, полученных восстановлением

нанесенных образцов Со304 85

3.5.3 Дефекты в металлических частицах, полученных восстановлением

твердых растворов Со3.хА1х04 87

**3**

3.6 Заключение к главе 3 91

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКСИДНЫХ

АЛЮМОМАРГАНЦЕВЫХ СИСТЕМАХ 93

4.1 Приготовление образцов 93

4.2 Структура исходных образцов и их поведение при нагреве на воздухе 94

4.3 Поведение образца с соотношением Мп:А1=1:1 в условиях низкого

парциального давления кислорода 99

4.4 Уточнение кристаллической структуры алюмомарганцевой шпинели 100

4.5 Данные о микроструктуре синтезированного образца Mn1.5Al1.5O4 103

4.6 Поведение шпинели Mn1.5Al1.5O4 при нагреве и охлаждении в средах с

различным парциальным давлением кислорода 104

4.6.1 Охлаждение в вакууме 104

4.6.2 Ступенчатый нагрев и охлаждение на воздухе 104

4.6.3 Фазовый состав образцов в области расслоения твердого раствора 106

4.6.4 Фазовые превращения, происходящие на начальных стадиях расслоения

при охлаждении 108

4.6.5 Термогравиметрический (ТГ) анализ при<нагреве до 1000°С и охлаждении

на воздухе 109

4.7 Расслоение твердых растворов Мп3.хА1х04 (для х=1..1.8) под действием

температуры 111

4.8 Структурные механизмы расслоения ИЗ

4.8.1 Изменение параметров решетки фаз при нагреве и охлаждении на

воздухе 113

4.8.2 РФЭС исследования поверхности 118

4.8.3 Изменение микроструктуры образца при нагреве на воздухе 120

4.8.4 Изменение микроструктуры образца при охлаждении на воздухе 121

4.8.5 Схема превращений 123

4.8.6 Некоторые представления о механизмах расслоения твердых растворов

Мп3.хА1х04 124

4.9 Заключение к главе 4 127

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 128

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 130

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

***Актуальность работы***

Рентгенографические исследования методами *in situ* позволяют изучать

состояние веществ в различных внешних условиях. Одним из направлений

исследований является изучение катализаторов в условиях их приготовления,

предварительной активации и в ходе каталитической реакции. Благодаря

различным методическим возможностям современной рентгенографии можно

детально охарактеризовать происходящие под воздействием среды и температуры

структурные изменения на атомном уровне.

Для целого ряда катализаторов, содержащих переходные металлы,

необходим процесс активации, который заключается вотом≪или ином воздействии

(режим нагрева, обработка газами). Условия активации оказывают значительное

влияние на структуру катализатора и его дальнейшую работу. В ряде случаев-

активированные состояния катализаторов являются неустойчивыми при

нормальных условиях в атмосфере воздуха, например, наноразмерные частицы

металлов реокисляются на воздухе. Поэтому решающую роль в исследовании

таких систем играют методы in situ: с их помощью можно выявить истинное

состояние катализатора в реальных условиях их приготовления и работы.

В настоящей работе объектами исследования были две системы:

алюмокобальтовые и алюмомарганцевые катализаторы.

Нанесенные на у-А120з кобальтовые катализаторы, широко использующиеся

в синтезе Фишера-Тропша (СФТ), обычно активируются путем восстановления

непосредственно в реакторе. После восстановления Co-содержащие катализаторы

содержат высокодисперсный металлический кобальт и СоО. Свойства

катализаторов СФТ существенно зависят от условий их активации. Однако сам

процесс восстановления недостаточно изучен. В литературе [1, 2, 3] вопрос

восстановления кобальтовых катализаторов исследуется, в основном, методом

температурно-программируемого восстановления (ТПВ), который не является

прямым. Выводы о течении процесса, как правило, не подкреплены структурными

данными. Для того, чтобы понять, как зависит структура, размер частиц,

соотношение образующихся фаз от условий обработки катализатора (среды.

температуры, времени восстановления и режима нагрева) и уметь регулировать эти

5

характеристики, влияющие на активность, селективность, стабильность

катализатора, необходимо разобраться в механизме восстановления на макро- и

микроуровне. Для этого необходимо следить за структурными изменениями в

процессе восстановления нанесенных катализаторов. Полезным также является

проведение исследований с использованием модельных систем, в качестве которых

могут служить поликристаллические образцы С03О4 с нанометровыми размерами

частиц и твердые растворы Соз.хА1х04. Однако исследования ex situ этих объектов

являются недостаточными, т.к. наноразмерные частицы кобальта реокисляются на

воздухе.

Алюмомарганцевые системы являются промышленными катализаторами

процессов глубокого окисления углеводородов и СО. В работах [4,5] показано, что

формирование активного состояния происходит за счет структурных и фазовых

превращений в системе. При температуре синтеза\* 950°G из смеси исходных

оксидов марганца и алюминия образуется корунд и твердый'раствор Мп3.хА1х04

(х~1.5) со структурой кубической шпинели, который является равновесным при

температуре синтеза, но распадается при охлаждении с выделением наночастиц р-

М113О4. Остаются невыясненными вопросы о состоянии алюминия и механизмах

расслоения исходной шпинели, не установлена роль кислорода в этих процессах.

Обратимый характер потери и присоединения кислорода при нагреве/охлаждении

на воздухе требует проведения структурных исследований с использованием'

высокотемпературной рентгенографии.

*Целью работы •* являлось установление структурных превращений

алюмокобальтовых и алюмомарганцевых катализаторов в условиях,

моделирующих процесс их активации

В соответствии с этим решались следующие **задачи:**

• выполнение дифракционных экспериментов in situ в среде водорода для

C03O4/Y-AI2O3 и модельных систем;

определение структурных механизмов зародышеобразования на начальных

стадиях восстановления С03О4;

установление стадийности фазовых превращений при восстановлении

Соз-хА1х04 (х=0, 0.05, 0.1, 0.2) и факторов, влияющих на этот процесс;

6

уточнение структуры частиц металлического кобальта, полученных после

восстановления;

выполнение высокотемпературных дифракционных экспериментов на

воздухе и в условиях пониженного давления кислорода для алюмомарганцевых

катализаторов и модельных систем (шпинелей Мпз.хА1х04 при х=1..1.8);

• исследование фазовых превращений, протекающих при расслоении твердых

растворов Мп3.хА1х04 в различных режимах нагрева и охлаждения;

исследование микро(нано)структуры продуктов распада твердых растворов

шпинелей Мп3.хА1х04 при х=1..1.8 и установление структурных механизмов их

расслоения.

*Научная новизна*

Впервые выявлен структурный механизм начальной стадии восстановления

Со304. Он характеризуется появлением кластеров СоО в структуре шпинели за счет

заполнения вакантных октаэдрических позиций ионами Со.

Показано, что число стадий восстановления различается в зависимости от

концентрации водорода и скорости потока. Восстановление С03О4, нанесенного на

у-А120з, в атмосфере 100% водорода (при скорости потока больше 25 см7мин)

происходит в две стадии: Со304 -≫ СоО —*>* Со в отличие от монофазного образца,

который восстанавливается сразу до металлического состояния. В разбавленном

гелием водороде или при уменьшении скорости потока монофазный оксид

кобальта С03О4 также восстанавливается до металла через образование

промежуточной кристаллической фазы СоО.

Показано наличие фазы взаимодействия для нанесенного катализатора. В

нанесенном образце восстановление полностью не завершается до 350°С:

сосуществуют две фазы СоО и Со. Причиной появления трудновосстанавливаемой

нанокристаллической фазы со структурой СоО является частичное взаимодействие

оксидов кобальта и алюминия на стадии приготовления.

Впервые установлено, что структура металлического кобальта, полученного

в результате восстановления при 350°С монофазных и нанесенных частиц оксида,

различается. Моделирование дифракционных картин показало, что

восстановленные из монофазного Со304 частицы металлического кобальта имеют

г.п.у. структуру с большим содержанием дефектов упаковки (сс~0.2). В то же

**7**

время, восстановленные из нанесенного С03О4 на у-А1203 частицы металлического

кобальта имеют нанодоменную структуру, характеризующуюся наличием

когерентно связанных доменов 10-20 А с г.ц.к. и г.п.у. структурами.

Показано, что восстановление твердых растворов Со3.хА1х04 (х=0.05, 0.1, 0.2)

моделирует поведение нанесенного образца C03O4/Y-AI2O3. Восстановление

твердых растворов происходит в две стадии через формирование промежуточной

фазы СоО и приводит к образованию микродоменной структуры г.ц.к.-г.п.у. типа в

частицах металлического кобальта.

Впервые показано, что расслоение гомогенных твердых растворов со

структурой кубической шпинели Мпз-ЧА1Х04 (1<х<1.8) и образование

наногетерогенных состояний в области температур 300 - 800°С происходит только

в кислородсодержащей атмосфере вследствие частичного окисления Мл до Мп\* .

Найдены условия\* синтеза алюмомарганцевой фазы со структурой

кубической шпинели состава Mnj 5AI1504. Рентгенографически однофазный

образец этого состава образуется в условиях низкого парциального давления

кислорода при 1050°С и на воздухе при температурах 1150-1200°С.

Показано, что расслоение твердого раствора Mn1.5Al1.5O4 происходит на две

фазы: кубическую шпинель примерного состава Mno.4Al2.4O о 2О4 и фазу на основе

тетрагональной шпинели Р-МП3О4, содержащую ~ 7% ат. ионов алюминия.

Впервые установлены структурные механизмы расслоения твердых

растворов при их нагреве на воздухе от комнатной температуры и при их

охлаждении от температуры синтеза. В первом случае идет зародышеобразование

за счет диффузии и выхода ионов марганца на поверхность шпинели и

формирование наночастиц (З-МП3О4. Во втором случае имеет место механизм

объемного расслоения (спинодального распада) за счет кластерирования катионов

Мп3+.

*Научная и практическая значимость*

Показано, что в зависимости от условий эксперимента (концентрации

водорода в газовой смеси, скорости потока) изменяется стадийность

восстановления Со304, что позволяет регулировать фазовый состав и

микроструктуру образцов.

**8**

Результаты исследования восстановления нанесенного оксида кобальта,

фазового состава и структуры полученных продуктов после восстановления важны

для подбора условий синтеза, состава катализаторов СФТ и условий их активации1

водородом в промышленности.

Выявленные закономерности поведения алюмомарганцевых систем в

различных средах и температурах позволяют целенаправленно регулировать

наноструктуру катализаторов.

В результате проведенных структурных исследований стало возможно

значительно улучшить характеристики (активность в модельной реакции

окисления СО) алюмомарганцевого катализатора за счет модификации способа

приготовления.

Работа выполнялась - в соответствии с планами научно-исследовательской

работы ИК СО! РАН: проектом 5.1.1.8 ≪Экспериментальное и теоретическое

исследования строения и свойств катализаторов, наноструктур, веществ и≫

материалов с использованием современных физико-химических методов.

Разработка и развитие новых методов и подходов, в том числе, в режиме in situ≫

программы 15.1 ≪Строение и свойства молекул, наноструктур, веществ и

материалов. Аналитические методы и методы определения свойств материалов≫

(2006-2008 гг), проектом IL6.3.6 ≪Нанодиагностика высокодисперсных материалов,

используемых в качестве адсорбентов, катализаторов, носителей катализаторов≫

программы П.6.3 ≪Комплексная нанодиагностика систем пониженной размерности,

нанолитография и нанометрология≫ (2009-2010 гг); а также при поддержке проекта

№ 2.1.1/729 программы ≪Развитие научного потенциала высшей школы

Министерства образования и науки РФ≫ (2009-2010 гг) и Междисциплинарного

проекта СО РАН и УрО РАН № 36 (2009-2011 гг).\_\_

кобальта, полученные из твердых

растворов и C03O4/Y-AI2O3, являются наноструктурированными и образованы

когерентно связанными доменами толщиной 10-20 А с г.ц.к. и г.п.у. структурами.

Таким образом, ионы алюминия стимулируют формирование

высокотемпературной г.ц.к. модификации кобальта.

4. Определены условия синтеза алюмомарганцевой фазы со структурой

кубической шпинели состава M1115AIL5O4. Рентгенографически однофазный

образец этого состава образуется в условиях низкого парциального давления

кислорода при 1050°С и на воздухе при 1150-1200°С. Катионы алюминия и

марганца изоморфно занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции в

структуре шпинели.

5. Выявлена роль окислительных процессов при расслоении твердых растворов

Мп3.хА1х04 (для х=1..1.8) на примере Mn1.5Ali.504. При охлаждении в условиях

низкого парциального давления кислорода сохраняется состав и кубическая

структура шпинели. Присоединение кислорода и увеличение содержания катиона

Мп3+ в октаэдрах ведет к расслоению твердого раствора на две фазы:

Mn04Al2.4D0.2O4 и фазы на основе (З-МП3О4 с содержанием около 7 ат. % алюминия.

6. Предложена схема расслоения шпинелей Мп3.хА1х04 (х=1..1.8) при нагреве

на воздухе от комнатной температуры и при охлаждении от температуры синтеза.

При нагреве расслоение идет по механизму зародышеобразования новой фазы

Р-Мп304 на поверхности исходных частиц; при охлаждении наблюдается

расслоение в объеме исходной частицы по типу спинодального распада.

Выявленные закономерности позволяют целенаправленно регулировать

микроструктуру катализаторов путем варьирования процедуры синтеза.\_\_