**Волкова, Галина Георгиевна. Закономерности формирования и каталитические свойства Cu-Co-содержащих оксидов в реакции прямого синтеза спиртов из CO и H2 : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15.- Новосибирск, 1997.- 172 с.: ил. РГБ ОД, 61 99-2/60-X**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Ленина Сибирское отделение

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт катализа им. Г.К.Борескова

На правах рукописи УДК 541.128:546.56 УДК 541.128:546.73

*Волкова Галина Георгиевна*

**Закономерности формирования
и каталитические свойства
Cu-Co-содержащих оксидов
в реакции прямого синтеза спиртов
из СО и Н**2

02.00.15-химическая кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Т.М.Юрьева

Новосибирск 1997

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1. [Процессы и катализаторы синтеза спиртов 8](#bookmark4)
2. Механизмы синтеза спиртов и активная

поверхность катализаторов 16

1. Механизмы синтеза спиртов 17
2. [Родий-содержащие катализаторы 20](#bookmark11)
3. [Мо-содержащие катализаторы 22](#bookmark12)
4. [Оксидные Си-Со катализаторы 22](#bookmark13)

1.3. Методы получения и формирование

оксидных катализаторов 27

[1.3.1 .Методы получения катализаторов 27](#bookmark15)

1. Исследование формирования медь- и

кобальт- содержащих катализаторов 28

[Глава 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА 34](#bookmark17)

* 1. [Получение катализаторов 34](#bookmark18)
	2. [Физико-химическое исследование катализаторов 34](#bookmark19)
	3. [Исследование каталитических свойств 36](#bookmark20)

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОЙ

ФОРМЫ КАТАЛИЗАТОРА И УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТАВА ОКСИДНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА КАТАЛИЗАТОРА

СИНТЕЗА СПИРТОВ 47

1. [Си-Со-А1 оксидные катализаторы 47](#bookmark23)

з

1. [Cu-Co-Zn и Cu-Co-Mg оксидные катализаторы 56](#bookmark24)
2. [Исследование каталитических свойств 58](#bookmark25)
3. Cu-Co-AI оксидные катализаторы 58
4. Cu-Co-Zn и Cu-Co-Mg оксидные катализаторы 66
5. [Состав оксидного предшественника и каталити­ческие свойства в гидрировании СО 71](#bookmark26)

[Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЫ КАТАЛИЗАТОРА И СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ 73](#bookmark27)

1. [Исследование методом РФА *in situ* 73](#bookmark28)
2. Взаимодействие СиСоОг с водородом... 73
3. Взаимодействие СиСо02 с реакционной смесью 75
4. Взаимодействие с реакционной смесью образца

СиСоОг, предварительно активированного водородом 79

1. Исследование образцов катализатора после реакции 80
	1. [Исследование методом электронной микроскопии 82](#bookmark29)
	2. [Исследование методом термического анализа 84](#bookmark30)
	3. [Состояние катализатора в реакционной среде 94](#bookmark31)

ВЫВОДЫ 100

ЛИТЕРАТУРА.



**ВВЕДЕНИЕ.**

Исследования катализаторов прямого синтеза кислородсодержащих соединений из синтез-газа актуальны в связи с большой потребностью получения экологически чистых топлив, а также необходимостью вовлечения в переработку альтернативных источников сырья (уголь, биомасса, природный и попутный нефтяной газы). Спирты Ci-Ce могут быть использованы как топливо, как сырье для дальнейшей химической переработки, а также в качестве высокооктановых добавок к автомобильным топливам, что позволяет экономить до 10-15 % бензинов и отказаться от использования канцерогенного антидетонатора - тетраэтилсвинца, а также в несколько раз снизить содержание СО, углеводородов и оксидов азота в выхлопных газах автомобилей. В промышленности процесс прямого синтеза высших спиртов не реализован, так как нет высокоселективного и стабильного катализатора для данного процесса. В связи с этим, исследование закономерностей формирования катализаторов синтеза спиртов, изучение различных факторов, влияющих на его селективность и производительность, установление природы активного состояния катализатора является первоочередной задачей.

Целью данной работы было исследование формирования и состояния в условиях реакции одного из наиболее перспективных катализаторов синтеза спиртов - катализатора на основе меди и кобальта.

Процесс формирования катализаторов для работы в восстановительной среде включает в себя как минимум два этапа:

* получение оксидных соединений предшественников,
* формирование восстановленной формы катализатора под воздействием водорода или реакционной среды.

В результате проведенных систематических исследований был изучен фазовый состав медно-кобальтового оксидного катализатора на всех этапах формирования, определены условия для получения активных фазовых композиций как в окисленном, так и в восстановленном состоянии катализатора. Для Cu-Co-AI оксидной системы идентифицированы все типы соединений, образующихся при широком варьировании соотношения компонентов, определены наиболее активные и селективные соединения. Установлено, что для синтеза высших спиртов могут быть использованы катализаторы, прокаленные не выше 500°С. В этой температурной области образуются соединения двух типов - со структурами типа шпинели и делафосита. Фаза со структурой типа делафосита является предшественником состояний меди- кобальта, активных в синтезе спиртов, в то время как структура типа шпинели обуславливает формирование состояний, активных в реакции образования углеводородов. Каталитические свойства (селективность и активность) Cu-Co- AI образцов различного состава определяются соотношением этих фаз в исходном оксиде.

При исследовании полученных соединений в реакции гидрирования СО было показано, что селективность обоих типов соединений зависит от температуры реакции: в области температур 200-290°С образуются преимущественно углеводороды; в области 300-370°С наряду с синтезом углеводородов наблюдается образование высших спиртов и при температурах выше 380°С происходит синтез только углеводородов. Наибольшую селективность по спиртам из всех изученных соединений имеет СиСоОг . СиСоОг выбрано для исследования восстановленной формы катализатора. Это соединение имеет структуру типа делафосита, в которой ионы Со расположены в октаэдрических позициях, а ионы Cu+1 находятся между слоями октаэдров в середине ребер тригональных призм, образованных из атомов кислорода соседних пакетов.

С помощью методов высокотемпературной рентгенографии *in situ,* просвечивающей электронной микроскопии ex *situ* и термографии изучены фазовые превращения медно-кобальтового катализатора при восстановлении водородом и в реакционной среде в области температур 200-400°С, Показано, что в среде водорода при 230°С модельный катализатор СиСо02 полностью переходит в совместную биметаллическую фазу меди-кобальта с кубической структурой. Это соединение по мере повышения температуры в реакционной среде СО+Нг до 280°С не изменяется, а далее претерпевает следующие изменения: при 280°С частично переходит в карбид кобальта и Си0, при 370°С полностью разлагается с образованием отдельных металлических фаз меди и кобальта. При этой же температуре происходит разложение карбида кобальта с образованием углерода и металлического кобальта.

Показано, что в области температур синтеза спиртов, катализатор представляет собой смесь фаз: совместное биметаллическое соединение меди- кобальта, карбид кобальта и металлическую медь. Разрушение карбида кобальта и биметаллического соединения меди-кобальта совпадает с дезактивацией катализатора по отношению к высшим спиртам. Впервые выявлена взаимосвязь между селективностью по отношению к спиртам для медно-кобальтового катализатора и образованием фазы карбида кобальта в условиях реакции. Обсуждены механизмы гидрирования СО в различных температурных областях.

Установленные закономерности формирования медно-кобальтовых катализаторов были использованы при разработке катализатора для процесса прямого синтеза высших спиртов из синтез-газа, обеспечивающего селективность по спиртам 98-99% при содержании воды в конденсате не более 0,2 вес.%. На способ синтеза спиртов с данным катализатором получены патенты России и Казахстана.

выводы

1. Исследовано формирование оксидной формы медно-кобальтовых катализаторов и зависимость каталитических свойств в реакции синтеза спиртов от состава оксида-предшественника. Для Cu-Co-AI оксидной системы идентифицированы все типы соединений, образующихся при широком варьировании соотношения компонентов, определены наиболее активные и селективные соединения.
	1. Установлено, что для синтеза высших спиртов могут быть использованы катализаторы, прокаленные не выше 500°С. В этой температурной области образуются соединения двух типов - со структурами типа шпинели и делафосита, СиСоОг. Фаза со структурой типа делафосита является предшественником состояний меди-кобальта, активных в синтезе спиртов, в то время как структура типа шпинели обуславливает формирование состояний, активных в реакции образования углеводородов. Каталитические свойства Cu-Co-AI образцов различного состава определяются соотношением этих фаз в исходном оксиде.
	2. Показано, что направление гидрирования СО для исследованных образцов зависит от температуры реакции: в области температур 200-290°С образуются преимущественно углеводороды; в области 300-370°С наряду с синтезом углеводородов наблюдается образование высших спиртов и при температурах выше 380°С

происходит синтез только углеводородов.

1. Для медно-кобальтового оксида со структурой делафосита, С11С0О2, исследована динамика фазовых превращений по мере повышения температуры в водороде и в реакционной среде.
	1. Показано, что в среде водорода при 230°С СиСо02 полностью переходит в совместную биметаллическую фазу меди-кобальта. Это соединение не изменяется по мере повышения температуры в реакционной среде СО+Н2 до 280°С, когда частично переходит в карбид кобальта и Си0, а при 370°С полностью разлагается с образованием отдельных металлических фаз меди и кобальта. При этой же температуре происходит разложение карбида кобальта с образованием углерода и металлического кобальта.
	2. Показано, что в области температур синтеза спиртов, катализатор представляет собой смесь фаз: совместное биметаллическое соединение меди-кобальта, карбид кобальта, Си0 и, возможно, Со0. Впервые выявлена взаимосвязь между селективностью по отношению к спиртам для медно-кобальтового катализатора и образованием фазы карбида кобальта в условиях реакции.