

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

№ правах рукописи

Чея Ен Ман

УДК 541.128.3:542.941.7

ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

02.00.15 - химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КИЕВ - 1992



00815064 (0)

Работа выполнена в Одесском
им. И. И. Мечникова и Физико-химическом
Академии Наук Украины.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Камалов Г. Л.

Официальные оппоненты - доктор химических наук

Павленко Н. В.

кандидат химических наук, доцент

Забуга В. Я.

Ведущая организация - Институт газа АН Украины

Защита состоится "13" 10 1992 г. в 14 часов на
заседании Специализированного совета Д 016.13.01 при Ордена
Трудового Красного Знамени Институте физической химии имени
Л. В. Писаржевского АН Украины, 252028, Киев 28, просп. Науки, 31/.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
ИФХ АН Украины

Автореферат разослан "24" 09 1992 года.

Ученый секретарь

Специализированного совета

доктор физ.-мат. наук, профессор

Король Э. Н.

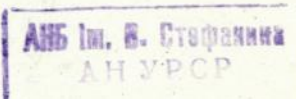
6.25.671

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Важность гетерогенно-каталитических процессов на основе монооксида углерода в последние годы усугубляется необходимостью комплексного решения экологических и сырьевых проблем. При том, что каталитическая химия CO достаточно хорошо изучена, и в промышленности эффективно используются гетерогенные катализаторы гидрирования монооксида углерода (метанирование, синтез метанола, высших спиртов и углеводов), многие аспекты гетерогенного катализа реакций $CO + H_2$ все еще остаются неясными. Очевидно этим можно объяснить возникший в последние 10-15 лет своеобразный "бум" публикаций, посвященных детальному изучению механизма активации CO и направленному синтезу катализаторов, обеспечивающих необходимую активность и селективность. Особое внимание уделяется проблеме влияния природы носителя металлических катализаторов реакций $CO + H_2$ на формирование активной фазы контакта и его свойства.

К сожалению, в большинстве подобного рода работ исследуются "ряды" индивидуальных оксидов либо их смеси сложного фазового состава, что обуславливает дискретное, не контролируемое изменение многих параметров носителя и не позволяет выяснить влияние отдельных его характеристик на свойства полученных катализаторов. На наш взгляд, более однозначные результаты могут быть получены на модельных носителях, представляющих собой твердые растворы оксидов металлов, способных при невысоком содержании растворенного компонента (модификатора) сохранять практически без изменения структурные и электрофизические характеристики матрицы.

Цель работы состояла в установлении зависимости характеристик (степень восстановления, дисперсность, теплота адсорции CO) железосодержащих катализаторов гидрирования монооксида углерода, их активности и селективности от донорно-акцепторных свойств поверхности твердых растворов оксидов металлов в матрице оксида алюминия. В соответствии с изложенной целью необходимо было решить следующие задачи: получить ряд бинарных оксидов - твердых растворов оксидов металлов в решетке Al_2O_3 , с близкими геометрическими и электрофизическими характеристиками поверхности, но различной кислотностью; получить нанесенные на указанные носители Fe-содержащие



контакты с различным содержанием металла и выявить факторы, обуславливающие степень его восстановления и дисперсность; установить связь между теплотой адсорбции монооксида углерода на восстановленных катализаторах и их свойствами; определить активность и селективность гидрирования монооксида углерода на полученных катализаторах, изучить кинетику процесса и выявить факторы, определяющие специфику исследованных каталитических систем при варьировании свойств бинарных оксидных носителей.

Научная новизна. Показано, что 5%-ные твердые растворы оксидов Be, Mg, Fe(III), Mn(III), V(V), Cr(III), Ti(IV), Sc(III), Ca(III) - матрице Al_2O_3 ($Al_2O_3-M_xO_y$), обладающие однородной по геометрическим характеристикам поверхностью, являются диэлектриками, подобными Al_2O_3 , что позволяет исключить, в первом приближении и, перенос электронов в системе нанесенный металл-объем носителя. Кислотность носителей $Al_2O_3-M_xO_y$, оцененная по теплоте адсорбции этилена, экстремально (с максимумом для образца $Al_2O_3-Ca_2O_3$), зависит от электроотрицательности введенных в матрицу Al_2O_3 ионов-модификаторов.

Степень восстановления образцов Fe/ $Al_2O_3-M_xO_y$ увеличивается с ростом кислотности носителей и мало изменяется от содержания железа. Обнаружено, что носители $Al_2O_3-M_xO_y$ в большей степени, по сравнению с Al_2O_3 , стабилизируют Fe^{2+} -состояние в восстановленных катализаторах, дисперсность которых тесным образом связана со степенью их восстановления. Предложено трехпараметровое уравнение удовлетворительно описывающее связь теплоты адсорбции CO с дисперсностью железа, кислотностью носителя и его удельной поверхностью.

Полученные катализаторы с высокой селективностью проводят гидрирование CO до углеводородов $C_2 + C_5$ ($S_{высш.} < 77\%$) и алкенов ($S_{C=C} < 59\%$), при том, что активность в исследованном ряду кон-зтов (23 образца) изменяется не более, чем в 3,7 раза.

Выявлено, что активность и селективность катализаторов Fe/ $Al_2O_3-M_xO_y$ увеличивается с ростом кислотности носителей скачкообразно и постоянны для катализаторов, нанесенных на бинарные оксиды с величиной $Q_{C_2H_4} > 45$ кДж/моль.

На основании кинетических и адсорбционных данных установлено, что гидрирование CO протекает в условиях внутридиффузионного торможения, с учетом которого, активность и селективность полученных

катализаторов адекватно описываются предложенной Г.И. Голодцом, Н.В. Павленко и сотр. схемой механизма СФТ на металлических катализаторах.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты расширяют представления о влиянии природы носителя нанесенных металлических катализаторов реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ на формирование активной фазы контакта и его свойства.

Твердые растворы оксидов металлов в матрице Al_2O_3 могут быть использованы как модельные носители-диэлектрики с регулируемой кислотностью поверхности при практически неизменных структурных и электрофизических характеристиках решетки.

Нанесение металлоорганических комплексов на подобного рода носители может быть использовано для получения контактов с минимальной степенью взаимодействия металл-носитель, что позволяет более однозначно интерпретировать и прогнозировать активность и селективность нанесенных металлических катализаторов процессов с участием монооксида углерода.

Основные положения, выносимые в защиту

1. Кислотность твердых растворов замещения состава $5\% \text{M}_x\text{O}_y - \text{Al}_2\text{O}_3$ и ее влияние на формирование активной фазы железосодержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропа, их активность и селективность.

2. Связь степени восстановленности, дисперсности и теплоты адсорбции CO на катализаторах $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ с их составом и свойствами.

3. Кинетика гидрирования CO на катализаторах $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ и соответствие кинетических и адсорбционных данных существующим представлениям о механизме СФТ на нанесенных металлических катализаторах.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались на III Всесоюзной конференции по химическим синтезам на основе одноуглеродных молекул (Москва, 1991 г.) и региональных конференциях - конкурсах по химии и химической технологии. Южного Научного Центра АН Украины (Одесса, 1990 г., 1991 г.).

Публикации по работе. Основное содержание диссертации изложено в двух статьях и тезисах одного доклада.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы, изложена на

145 стр. машинописного текста, включает 48 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 167 наименований.

Первая глава посвящена анализу литературных данных о гетерогенно-каталитическом гидрировании монооксида углерода. В ней проводится общая характеристика процесса ФТ, обсуждаются особенности катализаторов и носителей, а также современные представления о кинетике и механизме гидрирования СО на металлических катализаторах, обосновывается цель и задачи работы.

Во второй главе приводятся характеристики объектов исследования, способы их получения, описываются установки, приборы и методики, с помощью которых выполнен эксперимент.

В третьей и четвертой главах обсуждаются результаты изучения донорно-акцепторных свойств полученных носителей, характеристик восстановленных катализаторов Fe/Al_2O_3 и $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$, их активности и селективности, кинетики и механизма гидрирования СО. В заключении предпринята попытка обобщить основные результаты выполненной работы.

Автор считает своим приятным долгом выразить сердечную признательность и благодарность ведущему инженеру отдела катализа ФХИ АН Украины Поволсцкому Е. Ю. за неоцененную помощь, трогательное внимание и участие в постановке целей и задач данной работы, ее выполнении, обсуждении полученных результатов и оформлении диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования и методики экспериментов.

Твердые растворы оксидов Be, Mg, Fe(III), Mn(III), V(V), Cr(III), Ti(IV), Sc(III), Ga(III) в матрице Al_2O_3 ($Al_2O_3-M_xO_y$), получали соосаждением аммиаком гидроксидов алюминия и соответствующего металла из водных растворов $Al(NO_3)_3$ и хлорида либо нитрата второго компонента. Катионы-модификаторы подбирались с таким расчетом, чтобы получить устойчивые в условиях эксперимента твердые растворы замещения и обеспечить максимальный диапазон изменения донорно-акцепторных свойств систем. Полученные осадки сушили при 373 К в течение часа, грели в вакууме два часа при 773 К и просеивали, отбирая фракции 0,2-0,4 мм. Содержание введенного металла в твердых растворах определяли методом эмиссионного спектрального анализа на приборе ДФС-8. Рентгенофазовый анализ носителей проводили на приборе Дрон-3. Плотность (ρ) определяли пикнометрически.

Для изучения (при нанесении и восстановлении) специфического взаимодействия ионов железа с решеткой носителя, катализаторы готовили пропиткой носителей раствором ферроцена в гексане, с последующим восстановлением в токе водорода в течение двух часов. Удельная поверхность носителей ($S_{уд}$) измерялась методом деплота десорбции аргона и рассчитывалась по БЭТ.

Тестирование кинотно-основных свойств поверхности носителей проводили измерением pH водных суспензий носителей и определением (в приближении изотермы Генри) теплоты адсорбции этилена ($q_{C_2H_4}$) хроматографическим методом по изменению времени удерживания дозы разбавленной гелием смеси C_2H_4 и CH_4 при различных температурах. Аналогично определены теплоты адсорбции монооксида углерода (q_{CO}) на предварительно восстановленных катализаторах. Температурную зависимость электропроводности (523-723 К) и эффективную энергию активации проводимости (E_a) носителей определяли после предварительного прогрева образцов в токе водорода в течение 2-х часов при 773 К. ИК спектры диффузного рассеяния CO, адсорбированного на поверхности полученных носителей, записывали на приборе PFRKIN-ELMER 560B.

Степень восстановленности катализаторов ($Fe^0, \%$ мол.) определяли волюмометрически по количеству водорода, выделившегося при взаимодействии восстановленного образца с H_2SO_4 . Удельную поверхность железа ($S_{уд}^{Fe}$) определяли по хемосорбции хлорола, на основании чего рассчитывали средний размер частицы (\bar{d}) металлического железа.

ЯГР спектры восстановленных образцов катализаторов снимали в специально изготовленной кварцевой кювете на установке электродифракционного типа, работающей в режиме постоянных ускорений с использованием многоканальных анализаторов NTA-1024 и ICA-70. Источником γ -квантов служил изотоп ^{57}Co в матрице. Характеристики полученных носителей и катализаторов представлены в табл. 1 и 2.

Кинетические измерения проводили после устаревания стационарной активности катализатора, через 3-4 часа после начала эксперимента. Анализ продуктов гидрирования CO проводили газохроматографическим методом, с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Эта часть работы выполнена в Институте Химии АН Молдовы под руководством проф. Турля К.И., которому автор выражает свою искреннюю признательность.

Таблица 1

Физико-химические характеристики бинарных носителей на основе 5М-ных твердых растворов оксидов металлов в матрице Al_2O_3

Оксид	Обозначение	$S_{уд}$, м ² /г	ρ , г/см ³	E_a , эВ	pH водной суспензии	$q_{C_2H_4}$, клж/моль
----	Al	175	2,8	2,5	6,8	52
Fe ₂ O ₃	Al-Fe	215	2,7	2,3	8,0	45
TiO ₂	Al-Ti	221	2,5	2,4	6,8	50
Ga ₂ O ₃	Al-Ga	178	2,7	2,5	6,9	63
Cr ₂ O ₃	Al-Cr	230	2,3	2,4	6,2	43
Mn ₂ O ₃	Al-Mn	242	3,0	2,2	7,2	53
MgO	Al-Mg	185	2,4	2,6	7,7	37
Sc ₂ O ₃	Al Sc	231	2,5	2,5	6,1	41
V ₂ O ₃	Al-V	191	2,3	2,4	6,7	40
BeO	Al-Be	313	2,2	2,5	---	36

2. Свойства нанесенных на бинарные оксидные носители железосодержащих катализаторов.

Выбор в качестве "основы" оксида алюминия был обусловлен тем, что Al_2O_3 обладает развитой и стабильной поверхностью, величина радиуса Al^{3+} дает возможность получить обширный набор твердых растворов замещения и, наконец, д электрические свойства Al_2O_3 (ширина запрещенной зоны ~10эВ) сводят к минимуму перенос электронов в матрицу "основы". Как видно из табл.1., величина $S_{уд}$, ρ и E_a полученных носителей близки, из чего следует, что эти носители имеют однородную по геометрическим характеристикам поверхность и являются изоляторами, подобными Al_2O_3 .

Хотя величину pH водной суспензии можно признать достаточно грубой оценкой кислотно-основных свойств поверхности, этот показатель в полученном ряду носителей изменяется довольно заметно - от 6,1 до 8,0 (табл.1.). Однако более выраженная зависимость от природы вводимого в матрицу Al_2O_3 оксида обнаруживается для величин $q_{C_2H_4}$ (рис.1), которая носит экстремальный характер при изменении электроотрицательности иона-модификатора.

Тестирование Льюисовских ($\nu_{CO} \approx 2200 \text{ см}^{-1}$) и Бренстедовских ($\nu_{CO} \approx 2100 \text{ см}^{-1}$) кислотных центров поверхности полученных носите-

Таблица 2

Характеристики железосодержащих катализаторов, нанесенных на оксидные бинарные носители 5% $M_xO_y-Al_2O_3$.

Носитель	Содержание железа, %	d, нм	Степень восстановления до $Fe(O)$, %	ЛП Доля, %	
				Fe^{2+}	Fe^{3+}
Al-Fe	18	43	27		
Al-Ti	18	41	28	38,7	61,3
Al-Ga	18	37	26		
Al-Cr	18	34	23		
Al-Mn	6	35	28		
Al-Mg	18	34	21		
Al-V	18	32	24		
Al-Sc	18	27	19		
Al-Be	18	25	21	30,7	69,3
Al-Fe	6	22	24		
Al-Ti	6	24	26		
Al-Ga	6	20	25		
Al-Cr	6	17	22		
Al-Mn	6	19	26		
Al-Mg	6	12	20		
Al-V	6	15	21		
Al-Sc	6	9	18		
Al-Be	6	10	18		
Al	20	37	31		
Al	16	30	29	90,7	9,3
Al	12	24	25		
Al	8	18	17	89,8	10,2
Al	4	12	10	84,8	15,2

лей по сдвигу $\Delta\nu_{CO}$ в ИК спектрах адсорбированного CO не выявило заметных различий между образцами. Исключением являются ИК спектры CO, адсорбированного на Al-Ga (полоса при 2349 см^{-1} не исчезает после вакуумирования до $0,13\text{ Па}$ при 293 К) и на Al-Fe, наличие в котором полосы 2084 см^{-1} и рост ее интенсивности по мере восстановления образца, позволяют предположить присутствие ионов железа в низших степенях окисления.

Доля Fe^0 в катализаторах Fe/Al_2O_3 возрастает с увеличением

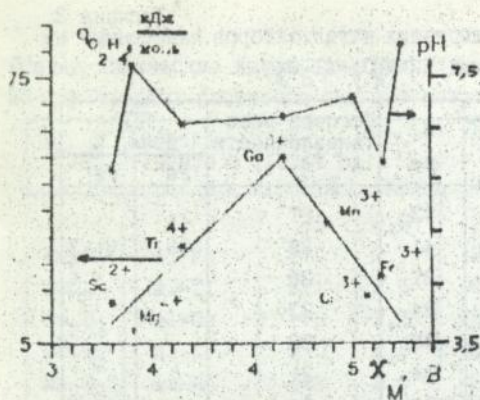


Рис. 1. Зависимость $\alpha_{C_2H_4}$ на бинарных оксидах и величины pH их водной суспензии от электроотрицательности вводимого в Al_2O_3 катиона

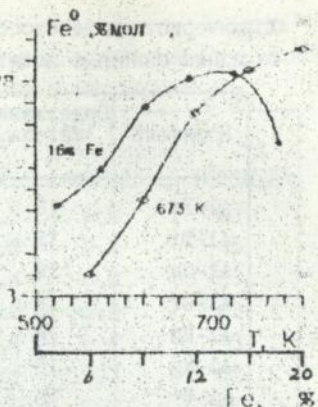


Рис. 2. Зависимость степени восстановления образцов Fe/Al_2O_3 от температуры и содержания железа.

температуры восстановления до 723 К (рис. 2.), а затем несколько снижается при 713 К, по-видимому, в результате образования трудно восстанавливаемых аллюминатов железа. Поскольку максимальная степень восстановления наблюдалась при 673 К, эта температура и была выбрана для активации катализаторов. С увеличением содержания железа, степень его восстановления монотонно возрастает в образцах Fe/Al_2O_3 . В противоположность этому, доля Fe^0 в образцах Fe/Al_2O_3-MxOy мало изменяется при увеличении содержания Fe от 6 до 18% (табл. 2.), однако обнаруживается заметное влияние кислотности носителя на восстанавливаемость нанесенного железа, которая имеет тенденцию к росту по мере повышения величины $\alpha_{C_2H_4}$ (рис. 3.).

В диссертации обсуждаются возможные причины этой тенденции и отмечается, что на формирование активной фазы катализатора могут сложным образом влиять имеющиеся различия в величинах $S_{уд}$ этих носителей, различное соотношение Льюисовских и Бренстедовских центров кислотности и наличие ионов-модификаторов (Mn^{+3} , Ti^{+4} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , V^{+5}), способных восстанавливаться до более низких степеней окисления. Очевидно этим можно объяснить слабую корреляцию между величинами \bar{d} и кислотностью носителей (рис. 4.). в то время как первые не только закономерно растут с увеличением содержания Fe

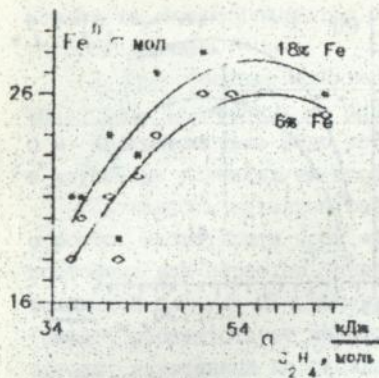
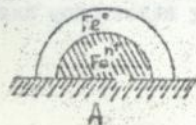


Рис. 3. Влияние кислотности носителей на восстановленность катализаторов Fe/Al_2O_3-MxOy .

(рис. 4.), но и тесным образом связаны со степенью восстановленности (рис. 5.), которая, в свою очередь, заметно "чувствительна" к электроакцепторным свойствам носителя и может влиять на процесс агрегации частиц железа на поверхности катализатора.

По данным спектральной ЯГР (табл. 2.) образцы Fe/Al_2O_3-MxOy характеризуются повышенным содержанием Fe^{3+} , в то время как на Al_2O_3 преобладает состояние Fe^{2+} . С ростом кислотности носителя и содержания Fe, доля металла с высокой степенью окисления падает, что качественно согласуется с приведенными в табл. 2 в величинах Fe^0 (% мол.) и \bar{d} . Таким образом, при прочих равных условиях, введение иона-модификатора в матрицу Al_2O_3 стабилизирует состояние Fe^{II} .

Полученные результаты позволяют высказать предположение, что образующиеся на поверхности восстановленных катализаторов Fe/Al_2O_3-MxOy катализаторы представляют собой "капсулированные" металлическим железом оксидные либо алюминатные формы Fe (II) и Fe (III), закрепленные на носителе за счет переноса заряда на Льюисовский кислотный центр, что условно изображено возможными вариантами А и Б.



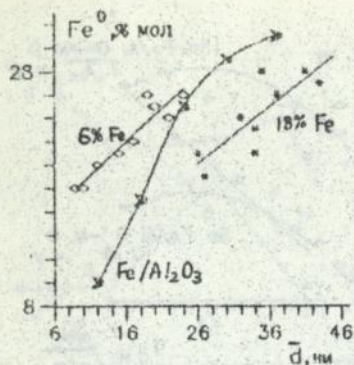


Рис. 5. Зависимость степени восстановления катализаторов $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ от среднего размера частицы железа.

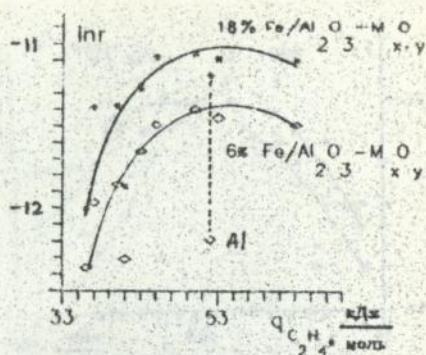


Рис. 6. Влияние кислотности носителей на активность катализаторов при 523 К.

Величины энтропии и теплот адсорбции CO^* соответствуют малым степеням заполнения поверхности, т.е. характеризуют центры, наиболее прочно адсорбирующие монооксид углерода. Наличие изобалансированной зависимости (компенсационного эффекта) в координатах $\Delta S_{\text{CO}} - q_{\text{CO}}$ ($T_{\text{изо}} \approx 2000 \text{ K}$), в соответствии с принципом линейности свободных энергий, может указывать на единый механизм адсорбции CO . Иными словами, все 23 образца, независимо от состава носителя и содержания железа, представляют единую "реакционную серию", варьируемыми параметрами которой являются дисперсность восстановленного железа, удельная поверхность и кислотность оксидного носителя. Теплоты адсорбции CO на этих катализаторах удовлетворительно описываются трехпараметровым уравнением:

$$q_{\text{CO}} = (70,3 \pm 10,4) - (0,72 \pm 0,09)\bar{d} + (0,06 \pm 0,03)S_{\text{уд}} - (0,37 \pm 0,17)q_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$r = 23, R = 0,91, S_{q_{\text{CO}}} = 4,4, \alpha = 0,95.$$

Парные коэффициенты корреляции q_{CO} с \bar{d} , $S_{\text{уд}}$ и $q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ составили 0,82, 0,47 и 0,56 соответственно, т.е. дисперсность в наибольшей степени влияет на прочность связывания CO с активными центрами по-

*) Расчеты по специально составленной программе проведены Ю. А. Зелениным (ФХИ АН Украины), которому автор выражает искреннюю признательность.

верхности, что согласуется с известными для подобного рода катализаторов данными.

3. Гидрирование монооксида углерода на железосодержащих катализаторах, нанесенных на бинарные оксидные носители.

Предварительно было установлено, что использованные носители в изученных условиях не проводят гидрирования CO.

Активность катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ (табл. 3) увеличивается с ростом кислотности носителей скачкообразно (рис. 6) и практически постоянна для образцов, полученных на основе бинарных оксидов с величиной $q_{CO_2H_4} > 45$ кДж/моль. В обеих группах $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ этот "порог" соответствует носителю Al-Fe и "плато" составляет катализаторы, нанесенные на оксиды, в матрицу которых введены ионы (исключая Ti^{4+}), с электроотрицательностью $\chi_M > 4,0$ эВ (см. рис. 1). Для катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ в отличие от их Ni- и Co-содержащих аналогов (Теорет. и эксперим. химия, 1991, 27, N.5, С.560.), существует определенный порог "чувствительности" скорости гидрирования CO к электроноакцепторности оксидного носителя, которая может специфическим образом влиять на зарядовое состояние и дисперсность активной фазы в зависимости от природы нанесенного металла.

Аналогичны отмеченной выше и зависимости активности катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ от степени восстановления железа и его дисперсности.

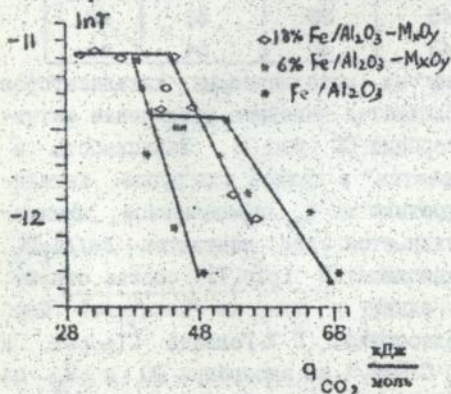


Рис. 7. Зависимости активности катализаторов от теплоты адсорбции монооксида углерода.

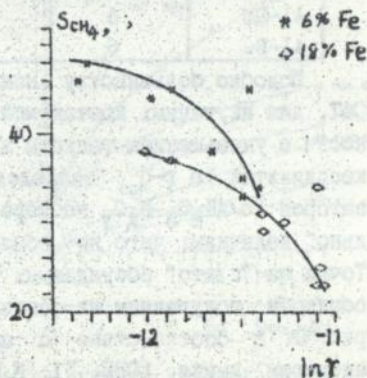


Рис. 8. Сопоставление селективности по метану и активности катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$.

Скорости и селективности гидрирования CO на катализаторах $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ при 523 К, $P_{CO} = 17$ кПа, $P_{H_2} = 84$ кПа.

Носитель	Содержание железа, %	$r \cdot 10^7$, МОЛ/МГН	Селективность, %		
			$S_{C=C}$	$S_{высш.}$	S_{CH_4}
Al-Fe	18	154	59	75	25
Al-Ti	18	159	52	77	23
Al-Ga	18	152	51	77	23
Al-Cr	18	123	55	70	30
Al-Mn	18	153	49	66	34
Al-Mg	18	113	51	69	31
Al-V	18	115	56	71	29
Al-Sc	18	70	58	63	37
Al-Be	18	61	53	62	38
Al-Fe	6	103	46	67	33
Al-Ti	6	1.2	45	66	34
Al-Ga	6	103	41	65	35
Al-Cr	6	87	40	62	38
Al-Mn	6	109	39	55	45
Al-Mg	6	64	42	56	44
Al-V	6	71	37	55	45
Al-Sc	6	45	39	52	48
Al-Be	6	43	40	54	46

Подобно большинству нанесенных металлических катализаторов ФТ, для изученных контактов наблюдается линейное увеличение активности с уменьшением теплоты адсорбции CO (рис. 7). Зависимость в координатах $\ln r - q_{\infty}$ "запределяется" в каждой подгруппе катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ по мере достижения q_{∞} определенной минимально величины, чего не обнаруживается для контактов Fe/Al_2O_3 . Точки на "плато" обсуждаемых зависимостей (рис. 7) соответствуют образцам, полученным на осевые одних и тех же носителей (см. рис. 6). В соответствии с предпосылкой Г.И. Голодца (Теорет. и эксперим. химия, 1986, 1, N 5, С. 549.) об адсорбции CO и H_2 на одних и тех же активных центрах, гидрирование CO должно тормозиться монооксидом углерода (порядок реакции по CO отрицательный) и в этом случае $\ln r = const - \frac{\delta}{RT} q_{\infty}$, где δ - тройной положительный коэффициент. При очень малых q_{∞} активность катализатора должна

расти с увеличением q_{CO} (порядок реакции по CO положителен), т.е. в общем случае зависимость в координатах $\ln r - q_{CO}$ должна проходить через максимум, что соответствует обнаруженному нами (рис. 7)

Как видно из табл. 3, эти катализаторы проявляют невысокую селективность по метану, гидрируя CO до алканов и алкенов C_2-C_5 , причем селективность по алкенам составляет 40-50% (110%) и мало зависит от кислотности носителей. Сопоставляя селективность метанирования (S_{CH_4}) на этих катализаторах с их активностью (изменяющейся в пределах одного порядка - максимально в 3,7 раза) можно видеть (рис. 8), что S_{CH_4} закономерно падает по мере увеличения активности в отношении суммарного процесса гидрирования CO. При этом обнаруживается достаточно четкая тенденция роста S_{CH_4} с увеличением дисперсности активной фазы катализатора (рис. 9) и теплоты адсорбции CO на нем, т.е. в ряду 18 катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ ($\bar{d} = (10 \pm 40)$ нм) селективность по метану изменяется от 25 до 50%.

Таким образом, эти катализаторы, в целом, подобны большинству известных металлических катализаторов гидрирования CO, нанесенных на оксидные носители. Вместе с тем их условно можно разделить (независимо от содержания железа) на две группы, в первой из которых с увеличением кислотности носителей резко увеличивается активность ($Al-Be \approx Al-Sc < Al-Mg < Al-V < Al-Cr < Al-Fe$), а во второй - этот

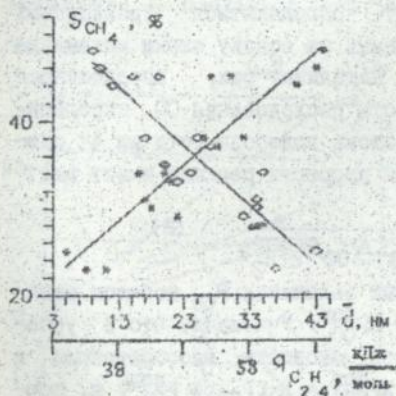


Рис. 9. Влияние дисперсности железа (\circ) и q_{CO} ($*$) на селективность метанирования на катализаторах $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$.

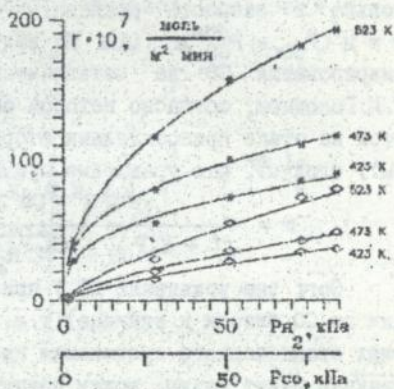


Рис. 10. Влияние парциальных давлений CO и H_2 на скорость гидрирования CO. ($*$) 18% $Fe/Al_2O_3-TiO_2$, (\circ) 6% Fe/Al_2O_3-BeO .

хе фактор практически не значим (Al-Fe , Al-Ti , Al-Mn , Al-Ca).

Остывалось неясным обусловлены ли свойства полученных катализаторов особенностями их активной фазы или принципиально иным, отличным от предложенного Г. И. Голодцом, Н. В. Павленко и сот., механизмом гидрирования CO на этих катализаторах. Для выяснения этих вопросов мы считали необходимым изучить кинетику гидрирования CO на нескольких заметно отличающихся по свойствам образцах катализаторов: 18% Fe/Al-Ti , 6% Fe/Al-Ti , 12% Fe/Al-Fe и 6% Fe/Al-Fe .

Аналогично примерам, приведенным на рис. 10, на всех изученных катализаторах скорость реакции имеет положительный (близкий к первому) порядок по CO и H_2 , а энергии активации не превышают 6-8 кДж/моль. Наблюдаемое может быть объяснено, если предположить, что скорость реакции лимитируется процессами внутримолекулярного массопереноса, в пользу которого, помимо изложенных фактов, свидетельствует и относительно малый интервал изменения активности изученных катализаторов (табл. 3) при заметных изменениях кислотности носителей ($\Delta\sigma_{\text{CH}_4} = \pm 14$ кДж/моль), дисперсности ($\Delta\bar{d} = \pm 17$ нм) и теплоты восстановления ($\Delta\text{Fe}^0 = \pm 9\%$) железа и его содержания в катализаторе (от 4 до 20%).

Учитывая, что концентрация CO в приповерхностном к активному центру слое ($P_{\text{CO}}^{\text{пов}}$) будет мала, скорость массопереноса, а следовательно и скорость реакции, будут определяться уравнением: $r = k(P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}}^{\text{пов}})$ (1). Из взятой нами за основу схемы механизма гидрирования CO на металлических катализаторах, предложенной Г. И. Голодцом, согласно которой скорость расходования CO определяется на этапе присоединения второго атома водорода (отъема 4 схемы), следует, что уравнение суммарной скорости реакции имеет вид:

$$r = \frac{k_4 k_3 k_1 P_{\text{CO}} k_2 P_{\text{H}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}} + \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}} + K_3 K_1 P_{\text{CO}} \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}})} \quad (2)$$

Согласно уравнению (2.) при малых величинах P_{CO} порядок реакции по CO близок к единице: т.е. $r = k P_{\text{CO}}^{\text{пов}}$. Учитывая, что в условиях стационарного протекания процесса скорости массопереноса и реакции будут равны, можем принять: $k P_{\text{CO}}^{\text{пов}} = k'(P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}}^{\text{пов}})$ и, поскольку $P_{\text{CO}}^{\text{пов}} \ll P_{\text{CO}}$, получим: $P_{\text{CO}}^{\text{пов}} = k P_{\text{CO}}$. Таким образом, давление

* Эта часть работы выполнена совместно с С. И. Реутом (ФХИ АН Украины), которому автор сердечно признателен за помощь и полезные советы.

CO в приповерхностном слое катализатора будет пропорционально P_{CO} в объеме реактора с коэффициентом пропорциональности $k \ll 1$.

Для водорода, содержание которого в реакционной смеси, как правило, превосходило стехиометрическое, в приповерхностном слое должно установиться равновесие (с газовым потоком) давление $P_{H_2}^{пр}$ - P_{H_2} . Следовательно, для данного случая, когда скорость процесса лимитируется парциальными давлениями реагентов, можно было ожидать, что во внутридиффузионной области должны наблюдаться те же закономерности, что и в кинетической области протекания реакции (например, обнаруженные зависимости в координатах $\ln P - q_{CO}$ (рис. 7) и $S_{CH_4} - \ln P$ (рис. 8)).

Согласно обсуждаемой схеме механизма гидрирования CO, селективность процесса определяется конкуренцией гидрирования интермедиата ZCHON (метанирование, стадия 5) и взаимодействия его с ZCO либо с ZCHON (рост цепи, образование гомологов метана, стадия 6), где Z-активный центр катализатора. Тогда (Г. И. Голодец, Н. В. Павленко и соавт.): $S_{CH_4} = (0,5 + \sqrt{0,25 + C P_{CO}})^{-1}$ (3),

где $C = k_6 k_5^{-2} k_4 k_3 k_1$. Поскольку селективность по высшим углеводородом $S_{высш.} = 1 - S_{CH_4}$, то с учетом уравнения (3)

$$S_{высш.} = 1 - (0,5 + \sqrt{0,25 + C P_{CO}})^{-1} \quad (4).$$

Уравнение (4) поддается простой экспериментальной проверке, т. е.

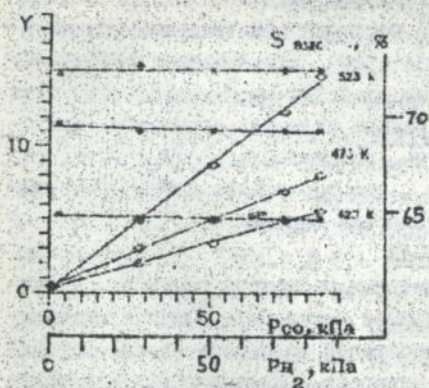


Рис. 11. Экспериментальная проверка уравнений 4 (■) и 5 (◇) на катализаторе 18% Fe/Al₂O₃-TiO₂.

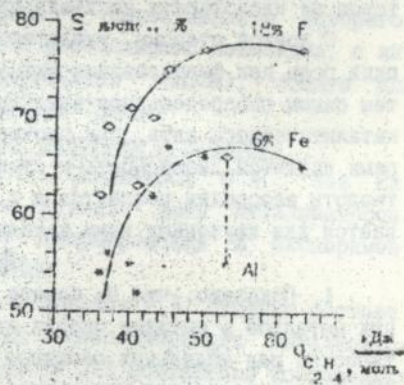


Рис. 12. Влияние кислотности носителя на селективность гидрирования CO до высших (C₂-C₅) углеводородов на катализаторах Fe/Al₂O₃-TiO₂.

него следует, что при $P_{CO} = const$, селективность процесса не должна зависеть от P_{H_2} (рис. 11). Из выражения (3) следует также, что в координатах $Y - P_{CO}$, (где $Y = [(S_{OH_2})^{-1} - 0,5]^2$) должна наблюдаться линейная зависимость (рис. 11), поскольку $Y = 0,25 + 0 \cdot P_{CO}$ (5).

Таким образом, предложенный Г. И. Голодцом с сотр. механизм гидрирования CO на металлических катализаторах и разработанная на его основе кинетическая модель адекватно описывает обнаруженные нами кинетические закономерности. Соответствие этих результатов обсуждаемой схеме механизма гидрирования CO подтверждена также анализом альтернативных маршрутов процесса. Так, если принять, что лимитирующей стадией образования гомологов метана является взаимодействие интермедиата ZCHON с ZCO или, допуская диссоциативную адсорбцию CO, руководствоваться последовательностью стадий, согласно которой скорость суммарного процесса определяется взаимодействием метинового комплекса ZCH с ZH, то соответствующие кинетические модели противоречат эксперименту. Полученные результаты позволяют, аналогично авторам обсужденного механизма, высказать предположение, что активный центр изученных катализаторов "включает" в себя электронакцепторные фрагменты носителя, определяющие конкуренцию двух основных маршрутов превращений интермедиата ZCHON. При этом зависимости селективности (рис. 12) и активности (рис. 3) катализаторов от кислотности носителя практически подобны.

С другой стороны, кислотность носителя может играть доминирующую роль при формировании активной фазы катализатора, проявляя тем самым опосредованное влияние на свойства последнего, т.е. для каталитического акта, при прочих равных условиях, основными факторами являются дисперсность и степень восстановления металла, теплоты адсорбции реагентов и т.п., что достаточно четко обнаруживается для изученных нами каталитических систем.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что на основе твердых растворов оксидов различных металлов в матрице оксида алюминия может быть получен систематический ряд модельных оксидных носителей железосодержащих катализаторов гидрирования монооксида углерода. Кислотность носителей состава $5\% \text{M}_x\text{O}_y - \text{Al}_2\text{O}_3$, с близкими структурными и диэлектрическими свойствами, экстремально зависит от электроотрицательности введенного иона-модификатора.

2. Обнаружено, что степень восстановления железа в образ-

цах, полученных нанесением ферроцена на бинарные оксиды $Al_2O_3-M_xO_y$, увеличивается с ростом кислотности носителя. Введение в матрицу Al_2O_3 оксидов металлов существенно стабилизирует состояние Fe^{3+} .

3. Выявлено, что дисперсность активной фазы катализаторов $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ слабо коррелирует с кислотностью носителей, но закономерно увеличивается с уменьшением степени восстановления нанесенного железа. Теплота адсорбции монооксида углерода на восстановленных катализаторах Fe/Al_2O_3 и $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$, при малой степени заполнения поверхности, удовлетворительно описывается трехпараметровой линейной зависимостью от дисперсности восстановленного железа, кислотности и удельной поверхности носителя.

4. Обнаружено, что суммарная скорость гидрирования монооксида углерода на катализаторах $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ и селективность по высшим углеводородам увеличиваются с ростом кислотности носителей в ряду $Al_2O_3-BeO \approx Al_2O_3-Sc_2O_3 < Al_2O_3-MgO < Al_2O_3-V_2O_5 < Al_2O_3-Fe_2O_3$ и остаются неизменными при нанесении катализаторов на $Al_2O_3-Fe_2O_3$, $Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-Mn_2O_3$ и $Al_2O_3-Ca_2O_3$.

5. Гидрирование монооксида углерода на полученных катализаторах $Fe/Al_2O_3-M_xO_y$ протекает в условиях внутридиффузионного торможения процесса, суммарная скорость и селективность которого, удовлетворительно описываются схемой постадийного механизма, с лимитирующей стадией образования интермедиата (НСОН), общего для альтернативных маршрутов синтеза Фишера-Тропша.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Камалов Г. Л., Поволоцкий Е. Ю., Силантьева О. А., Чей Ен Ман. О роли носителя в формировании активной фазы катализаторов гидрирования монооксида углерода. // Теоретическая и экспериментальная химия. - 1991. - № 5 - С. 560-567.

2. Поволоцкий Е. Ю., Чей Ен Ман, Камалов Г. Л. Влияние состава носителя и активной фазы на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования монооксида углерода. // III Всесоюзная конференция по химическим синтезам на основе одноуглеродных молекул. Тезисы докладов. - 1991. - С. 83-84.

3. Камалов Г. Л., Поволоцкий Е. Ю., Чей Ен Ман. Влияние состава носителя и активной фазы на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования монооксида углерода. // Химия твердого топлива. 1992. (в печати).

AB 25.671

Подп. к печати 21.09.82г. Формат 80x84 1/16.
Объем 0,8уч. изд. л. 1,25п. л. Заказ № 2752 Тираж 100 экз.
Гортипография Одесского облполиграфиздата, цех №3.
Ленина 49.