ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ім. Л.В.ПИСАРЖЕВСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

На правах рукопису

ОДНОВОЛИК ВАДИМ ІВАНОВИЧ

ПОШУК ТА РОЗРОБКА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ ВИЩИХ ВУГЛЕВОДНІВ ІЗ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ВОДНЮ

Спеціальність - 02.00.15 - хімічна кінетика і каталіз

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ -1997

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00752517 (R)

Дисертація є рукописом

Робота виконана в Інституті фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського Національної Академії наук України

Науковий керівник: - доктор хімічних наук
Микола Володимирович Павленко

Науковий консультант: - кандидат хімічних наук
Андрій Іккієвич Трипольський

Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор
Петро Миколаєвич Галич
- кандидат хімічних наук
Світлана Микитівна Орлик

Провідна установа: Інститут газу НАН України

Захист відбудеться "17" червня 1997 року о "14" годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.70.01 в Інституті фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України (252039, Київ -39, проспект Науки, 31).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту.

Автореферат розісланий "16" травня 1997 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук,
професор Е.М. Король

АВ 37.821

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Практичне освоєння органічного синтезу на основі одновуглецевих молекул стає все більш актуальною проблемою розвитку сучасних технологій. Це один із реальних шляхів подолання залежності хімічної промисловості від нафтової сировини.

Запаси діоксиду вуглецю практично невичерпні, вони набагато перевищують запаси органічного палива. До того ж CO_2 є відходом сучасних технологій, який утилізується лише в незначній мірі. Тому не викликає сумніву доцільність проведення гетерогенно-каталітичних синтезів на основі діоксиду вуглецю (а саме, парціальне та повне відновлення CO_2 воднем). Актуальною є також проблема утилізації вуглекислого газу в зв'язку з загрозою парникового ефекту та зміною процентного співвідношення газів в складі атмосфери.

Але на сьогоднішній день реакції гетерогенно-каталітичного гідрування CO_2 вивчені недостатньо. Літературні дані, які стосуються механізму гідрування та парціального відновлення діоксиду вуглецю, досить суперечливі, а кінетика гідрування CO_2 в присутності перехідних металів вивчена не до кынця. Отримані результати в основному відносяться до кінетики реакцій метанування діоксиду вуглецю, для опису яких запропоновано степеневі рівняння, які апроксимують складні залежності й справедливі лише у вузькому інтервалі змін параметрів. Відсутні достатньо аргументовані дані про механізм і кінетику процесу утворення вуглеводнів, а також закономірності підбору активних та селективних каталізаторів цих процесів.

Тому проблема пошуку та розробки активних та селективних каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю є цілком актуальною та такою, що має важливе практичне значення.

Мета наукового дослідження полягала у встановленні взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями каталізаторів на основі перехідних металів та їх активністю і селективністю в реакціях гідрування діоксиду вуглецю на основі детального вивчення механізму і кінетики процесу; і використання цих даних в подальшому цілеспрямованому пошуку та розробці каталізатора синтезу вищих вуглеводнів із діоксиду вуглецю та водню.

Основні завдання роботи: У відповідності з цим були поставлені такі основні завдання: 1 - встановлення впливу хімічної природи металу (M) та носія (L) на фізико-хімічні характеристики M/L каталізаторів; 2 - встановлення механізмів та раціональної кінетики приєднання водню до молекули CO_2 на каталізаторах різного хімічного складу; 3 - встановлення впливу на

механізм таких факторів: хімічного складу металевих каталізаторів, дисперсності металу, температури; 4 - встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними та каталітичними властивостями речовин, формулювання правил підбору активних і селективних каталізаторів синтезу вуглеводнів.

Наукова новизна. Проведено систематичне дослідження каталітичних властивостей масивних та нанесених металевих каталізаторів різної хімічної природи. Показано, що на металах VIII групи CO_2 практично не адсорбується, а процес гідрування відбувається шляхом ударного (по діоксиду вуглецю) механізму. За допомогою кінетичних, адсорбційних та ІЧ-спектроскопічних даних, одержаних на ряді каталізаторів, було обгрунтовано стадійний трьохмаршрутний механізм гідрування CO_2 до метану, вуглеводнів та монооксиду вуглецю. Одержано повну кінетичну модель процесу гідрування, яка кількісно описує всі одержані експериментальні залежності.

Показано, що розраховані з експериментальних даних кінетичні та термодинамічні характеристики стадій знаходяться у відповідності з результатами незалежних вимірювань. Встановлено та інтерпретовано залежність теплоти адсорбції водню (q_{H2}) від хімічного складу та дисперсності металів. На базі встановленого механізму гідрування CO_2 виявлені основні фізико-хімічні фактори, які зумовлюють зміну каталітичної активності та селективності при варіюванні хімічної природи металу та оксидного носія. Експериментально встановлено і одержано аналітичні рівняння взаємозв'язку між питомою каталітичною активністю, селективністю та дисперсністю каталізаторів з теплотою адсорбції водню та знайдено оптимальну величину q_{H2}. Визначено шляхи цілеспрямованого регулювання каталітичних властивостей та сформульовано основні принципи добору та вдосконалення металевих каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю.

Практичне значення роботи. Одержані в роботі закономірності можуть бути використані при раціональному доборі каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю і споріднених процесів каталітичного гідрування. Розроблені кінетичні моделі можуть бути використані при розрахунках каталітичних реакторів.

Виходячи з одержаних в роботі результатів було запропоновано шлях, який дозволить розробити активні та селективні каталізатори синтезу вищих вуглеводнів із діоксиду вуглецю. Розроблено каталізатор синтезу вуглеводнів бензинової та гасової фракцій з підвищеним вмістом вуглеводнів розгалуженої будови.

Публікації та апробація роботи. Основний зміст дисертації викладено у 6 наукових статтях та заявці на патент України.

Матеріали дисертації були представлені на міжнародній конференції по використанню діоксиду вуглецю (Оклахома,США,1995р.), конференціях молодих вчених Інституту фізичної хімії НАН України (1992, 1996 рр.).

Структура дисертації. Дисертація складається з вступу, семи глав, висновків, списку використаної літератури та додатку. Перша глава є оглядом літератури, в якому подано загальні характеристики реакцій та каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю, розглянуто адсорбцію реагентів на металах та оксидах, а також наявні дані про механізм та кінетику гідрування діоксиду вуглецю. В кінці огляду сформульовані цілі та наукові завдання проведеного дослідження. В другій главі наведені умови приготування каталізаторів та методика експериментів. Третя глава присвячена вивченню фізико-хімічних характеристик каталізаторів та адсорбції реагентів. В четвертій главі подані результати вивчення кінетики процесів гідрування CO_2. В главі 5 представлено та обгрунтовано механізм гетерогенно-каталітичного гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізаторів на основі перехідних металів. В главі 6 проведено аналіз механізму гідрування та рядів активності і селективності досліджених каталізаторів. Сьома глава присвячена розробці каталізатора синтезу вищих вуглеводнів із діоксиду вуглецю та водню. У висновках подано основні результати проведених досліджень. В додатку наведені результати розрахунків кінетичних моделей за допомогою комп'ютера.

Робота викладена на 156 сторінках друкованого тексту і включає 26 таблиць (21стор.), 38 рисунків (32 стор.), список використаної літератури (184 назви на 15 стор.) та додаток (21 стор.).

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів. Усі основні експериментальні результати одержані особисто автором. Дисертантом також проведені розрахунки та дискримінація моделей і механізмів гідрування діоксиду вуглецю.

Методологія та методи дослідження. Об'єктами дослідження були масивні і нанесені каталізатори на основі перехідних металів в процесах гідрування діоксиду вуглецю.

Нанесені каталізатори готували просяканням носіїв водними розчинами нітратів металів (Co, Ni, Cu) та хлоридів (Rh, Pd, Ir, Pt) з наступним висушуванням та відновленням воднем. Як носії використовувались: γ-Al_2O_3, TiO_2, MgO, ZrO_2 та Nb_2O_5. Вміст металів у каталізаторах визначали за допомогою методу атомно-адсорбційної спектроскопії. Питому поверхню металу у каталізаторах визначали за хемосорбцією кисню в імпульсному хроматографічному режимі.

Адсорбцію діоксиду вуглецю вивчали методами термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії в умовах близьких до умов каталізу. Кінетику реакцій гідрування діоксиду вуглецю вивчали безградієнтним проточно-циркуляційним методом в широкому інтервалі концентрації реагуючих речовин. Продукти реакції аналізували за допомогою газової хроматографії.

Дискримінацію кінетичних моделей та механізмів гідрування діоксиду вуглецю проводили методом математичного моделювання, використовуючи спеціально розроблені алгоритми і програми для комп'ютера типу IBM/PC.

ЗМІСТ РОБОТИ

І.Вивчення фізико-хімічних характеристик каталізаторів та адсорбції реагентів.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості каталізаторів

Каталізатор (М)	Вміст металу %	Питома поверхня М $м^2/г_{мет}$	Середня дисперсність металу d нм
Fe-чернь	100,00	7,00	91,00
Co-чернь	100,00	3,80	148,80
Ni-чернь	100,00	0,30	1870,00
Co/Al_2O_3	6,20	95,20	6,00
Ni/Al_2O_3	7,00	406,00	1,40
Cu/Al_2O_3	6,00	105,00	5,30
Ir/Al_2O_3	10,00	38,50	5,80
Pt/Al_2O_3	2,00	37,00	6,30
Pd/Al_2O_3	2,00	55,00	7,60
Rh/Al_2O_3	2,00	100,00	4,00
Rh/ZrO_2	2,00	35,30	11,40
Rh/Nb_2O_5	3,10	20,80	19,50
Rh/MgO	2,00	10,00	40,00
Rh/TiO_2	2,40	13,30	29,50

Фізико-хімічні характеристики вивчених каталізаторів одержані за методиками, навединими в главі 2. Основні фізико-хімічні характеристики вивчених каталізаторів подано в таблиці 1.

Встановлено, що на ретельно очищеній поверхні відновлених (при Т =773К) металічних каталізаторів (М/Al_2O_3) (крім Cu/Al_2O_3) діоксид вуглецю практично не адсорбується, відповідних смуг поглинання в ІЧ-спектрах зареєструвати не вдалось.

На мідному каталізаторі (Cu/Al_2O_3) після адсорбції CO_2 в ІЧ-спектрі з'являються слабкі смуги поглинання при 1605, 1465 і 1380 $см^{-1}$ (рис.1), які зникають при вакуумуванні зразка. Після адсорбції діоксиду вуглецю на поверхні каталізатора, попередньо насиченій воднем, в ІЧ-спектрі з'являється полоса поглинання при 2035 $см^{-1}$, яка відповідає лінійно зв'язаній з Cu молекулі CO.

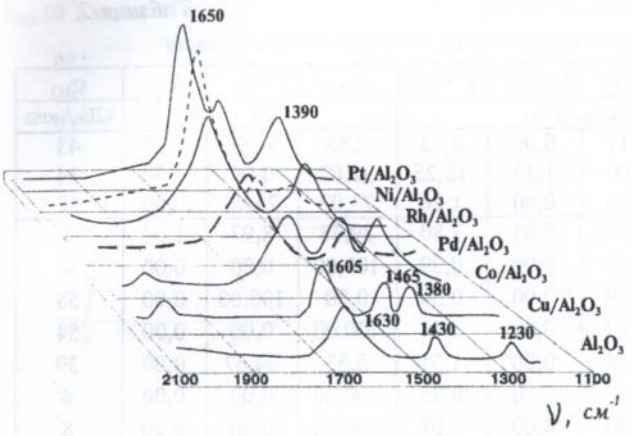


Рис 1. *ІЧ-спектри адсорбованої суміші CO_2+H_2 на каталізаторах та носії.*

В присутності попередньо адсорбованого водню на всіх інших каталізаторах, CO_2 адсорбовувався з появою в ІЧ-спектрі широкої смуги поглинання в області 1650-1620 $см^{-1}$. Крім того, спостерігалось поглинання в областях 1390-1380 та 1490-1480 $см^{-1}$.

Вивчення адсорбції CO_2 на перехідних металах за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та гравіметрії, дає змогу зробити висновок, що на "чистій" поверхні перехідних металів діоксид вуглецю не адсорбується. У випадку, коли поверхня металу попередньо насичена воднем, спостерігається адсорбція CO_2 з утворенням карбонатних та форміатних комплексів; на поверхні міді хемосорбція CO_2 має місце як на "чистій" поверхні, так і в присутності адсорбованого водню.

II. **Кінетика гетерогенно-каталітичного гідрування діоксиду вуглецю на перехідних металах**.

Продуктами гідрування діоксиду вуглецю були метан, його гомологи та монооксид вуглецю. Процес протікав за реакціями:

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O, \quad (I)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O, \quad (II)$$

$$nCO_2 + (3n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \quad (n=2..4). \quad (III)$$

На деяких каталізаторах ці реакції протікали одночасно.

Каталітичні властивості досліджених каталізаторів вивчали в умовах: парціальний тиск діоксиду вуглецю (P_{CO2}) та водню (P_{H2}) становив відповідно 20 та 60 кПа; температура - 526 К, тиск - атмосферний. Носії в умовах реакції каталітичної активності не виявляли. Швидкість утворення окремих продуктів (r_i) виражали в молях, які пішли на утворення кожного *i*-го продукту за 1 с на 1 $м^2$ поверхні металу. Швидкість сумарного процесу $r^{\Sigma}=\sum r_i$, селективність $S_i = r_i/r^{\Sigma}$.

Таблиця 2.

Каталітичні властивості вивчених каталізаторів

Каталізатор	$r_{CH_4}*10^7$	$r_{CO}*10^7$	$r_{C_{2+}}*10^7$	$r^{\Sigma}*10^7$	S_{CH_4}	S_{CO}	$S_{C_{2+}}$	q_{H_2}
	моль/м^2*с				%			кДж/моль
Fe-чернь	0,01	0,11	0,00	0,12	5,85	91,97	2,17	43
Co-чернь	14,13	0,00	1,13	15,25	92,62	0,00	7,38	14
Ni-чернь	0,92	0,34	0,00	1,26	73,02	26,98	0,00	12
Co/Al_2O_3	2,50	0,25	0,05	2,80	89,38	8,97	1,64	8
Ni/Al_2O_3	0,39	0,00	0,00	0,39	100,00	0,00	0,00	4
Cu/Al_2O_3	0,00	0,59	0,00	0,59	0,00	100,00	0,00	58
Ir/Al_2O_3	0,14	0,00	0,00	0,14	100,00	0,00	0,00	54
Pt/Al_2O_3	0,07	1,24	0,00	1,31	5,33	94,67	0,00	39
Pd/Al_2O_3	0,25	0,00	0,00	0,25	100,00	0,00	0,00	4
Rh/Al_2O_3	1,68	0,00	0,00	1,68	100,00	0,00	0,00	8
Rh/ZrO_2	63,00	0,00	0,00	63,00	100,00	0,00	0,00	6
Rh/Nb_2O_5	14,00	0,30	0,00	14,30	97,90	2,10	0,00	5
Rh/MgO	0,14	0,00	0,00	0,14	100,00	0,00	0,00	4
Rh/TiO_2	11,50	0,00	0,00	11,50	100,00	0,00	0,00	4

Згідно таблиці 2, активність масивних та нанесених каталізаторів по відношенню до перетворення CO_2 зменшується в ряду:

Rh/ZrO_2>Co(чернь)>Rh/Nb_2O_5>Rh/TiO_2>Rh/MgO>Co/Al_2O_3>
Rh/Al_2O_3>Ni(чернь)>Pt/Al_2O_3>Cu/Al_2O_3>Ni/Al_2O_3> (IV)
Pd/Al_2O_3>Ir/Al_2O_3>Fe(чернь).

Ряд активності родієвих каталізаторів в залежності від природи носія, має вигляд:

Rh/ZrO_2 > Rh/Nb_2O_5 >Rh/TiO_2 >Rh/MgO > Rh/Al_2O_3. (V)

Ряд селективності по метану має вигляд:

Rh/Al_2O_3,Pd/Al_2O_3,Ni/Al_2O_3 > Co(чернь) > Co/Al_2O_3 > (VI)
Ir/Al_2O_3 > Ni(чернь) > Fe(чернь) > Pt/Al_2O_3 >> Cu/Al_2O_3.

Ряд селективності по монооксиду вуглецю має вигляд:

Cu/Al_2O_3 > Pt/Al_2O_3 > Fe(чернь) > Ni(чернь) >Ir/Al_2O_3 > (VII)
Co/Al_2O_3 >> Co(чернь), Ni/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Rh/L.

Кінетику реакцій гідрування CO_2 вивчали при атмосферному тиску в інтервалі температур 473-547 К. Парціальний тиск діоксиду вуглецю (P_{CO_2}) варіювали в інтервалі від 2 до 40 кПа, при постійному парціальному тиску водню P_{H_2}=60 кПа, парціальний тиск водню від 10 до 60 кПа при P_{CO_2}=20 кПа. Вид кінетичних кривих при сумісному утворенні монооксиду вуглецю, метану, та його гомологів на каталізаторі Fe-чернь подано на рис. 2. На інших досліджених каталізаторах спостерігали подібні залежності.

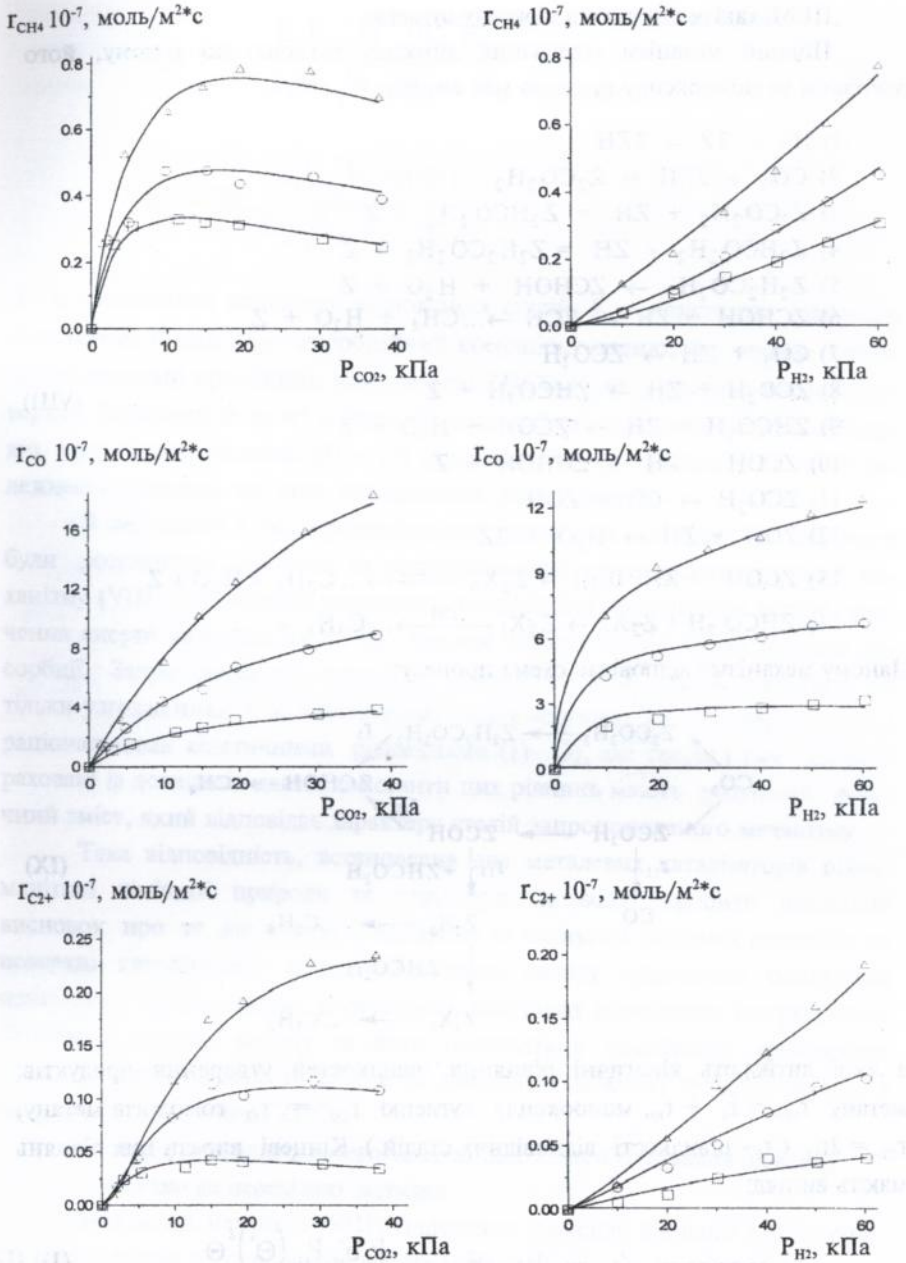
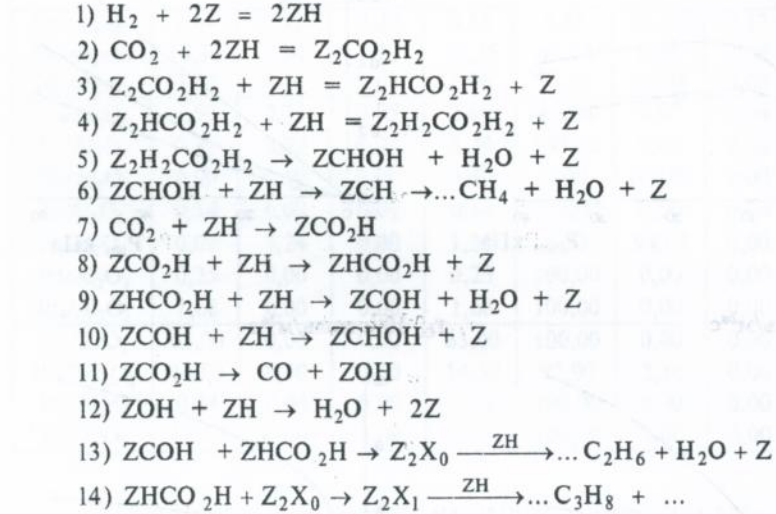


Рис. 2. *Залежність швидкості реакції гідрування CO_2 від P_{CO_2} і P_{H_2} на Fe-черні при температурах 485K (□), 510K (○), 534K (Δ).*

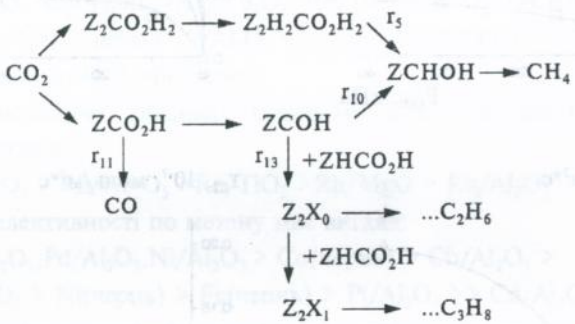
III. **Механізм гідрування діоксиду вуглецю.**

Повний механізм гідрування діоксиду вуглецю до метану, його гомологів та монооксиду вуглецю має вигляд:



(VIII)

Даному механізму відповідає схема процесу:



(IX)

з якої витікають кінетичні рівняння швидкостей утворення продуктів: метану $r_{CH_4} = r_5 + r_{10}$, монооксиду вуглецю $r_{CO} = r_{13}$ гомологів метану, $r_{C_{2+}} = 2r_{13}$ (r_i - швидкості відповідних стадій). Кінцеві вирази цих рівнянь мають вигляд:

$$r_{CH_4} = k_5 K_2 K_3 K_4 P_{CO_2} \left(b_{H_2} P_{H_2}\right)^2 \left(\Theta^*\right)^2 + k_{10} \frac{k_9 b_{H_2} P_{H_2} \left(\Theta^*\right)^2 \Theta}{k_{10}\sqrt{b_{H_2} P_{H_2}} + k_{13}\Theta} \quad , \qquad (1)$$

$$r_{CO} = k_{11}\frac{k_7 P_{CO_2}\Theta^{\circ}\sqrt{b_{H_2}P_{H_2}}}{k_8\Theta^{\circ}\sqrt{b_{H_2}P_{H_2}}+k_{11}}, \qquad (2)$$

$$r_{C_{2+}} = 2k_{13}\frac{k_9 b_{H_2}P_{H_2}\Theta(\Theta^{\circ})^2}{k_{10}\sqrt{b_{H_2}P_{H_2}}+k_{13}\Theta}, \qquad (3)$$

де k_i - константи швидкості відповідних стадій, K_ξ - константи рівноваги відповідних стадій, b_{H2} -адсорбційний коефіцієнт водню, Θ - ступінь заповнення поверхні проміжним комплексом $ZHCO_2H$, Θ° - частина вільної поверхні. Величини Θ та Θ° можуть бути визначені з рівнянь балансу поверхні. Сукупність рівнянь (1) - (3) кількісно описує дослідні кінетичні залежності одержані на всіх досліджених каталізаторах.

В результаті з експериментальних даних для вивчених каталізаторів були розраховані кінетичні та термодинамічні характеристики стадій механізму (VIII) - константи швидкості, адсорбційні коефіцієнти водню, значення енергії активації стадії E_i, теплові ефекти стадій Q_i, та теплоти адсорбції. Запропонований механізм гідрування CO_2 підтверджується не тільки узгодженням між кінетичними залежностями, що спостерігаються і раціональними кінетичними рівняннями (1)- (3), але також і тим, що розраховані із дослідних даних константи цих рівнянь мають розумний фізичний зміст, який відповідає характеру стадій запропонованого механізму.

Така відповідність, встановлена для металевих каталізаторів різноманітної хімічної природи та структури, дозволяє зробити важливий висновок про те, що механізм адсорбції та активації вихідних реагентів на поверхні каталізаторів різного хімічного складу практично однаковий незалежно від подальших перетворень ключових проміжних інтермедіатів. Початком синтезу метану та його гомологів є послідовне приєднання атомів водню до молекули CO_2, а не дисоціація діоксиду вуглецю до CO з наступним гідруванням ZCO.

IV. Аналіз механізму гетерогенно-каталітичного гідрування діоксиду вуглецю на перехідних металах

Детальний механізм (VIII) гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізаторів на основі перехідних металів дозволяє встановити загальні закономірності процесу, а також визначити шляхи раціонального підбору і вдосконалення каталізаторів селективного перетворення CO_2.

Враховуючи, що CO_2 з газової фази взаємодіє з ZH, а $Z_2CO_2H_2$, та

ZCO_2H - домінуючі проміжні сполуки каталітичного гідрування діоксиду вуглецю, можна припустити, що в ряду каталізаторів одного типу активність і селективність буде визначатися головним чином зміною величини теплоти адсорбції водню.

Ряди активності та селективності (IV-VII) також можуть бути інтерпретовані на основі одержаного механізму. Наприклад, активність $r = r_{CH4}$ (моль/м^{2}*с) металів, нанесених на γ-Al_2O_3, які мають високу селективність по відношенню до CH_4 (S_{CH4} = 80-100%), а також приблизно однаковий розмір часток 1-8 нм, зменшується в ряду:

$$Co > Rh > Ni > Pd > Ir \qquad (X)$$

Після деяких спрощень та перетворень рівняння швидкості утворення CH_4 можна привести до вигляду:

$$\ln r = \text{const} + {}^{q_{H_2}}\!/_{2RT} - 2\ln\left(1 + B\exp\left({}^{q_{H_2}}\!/_{2RT}\right)\right), \qquad (4)$$

де B - константа.

Аналіз рівняння (4) показує, що при достатньо високих ступенях заповнення поверхні воднем Θ_H, які перевищують оптимальне значення $\Theta_H > (\Theta_H)_{опт}$, каталітична активність r падає з ростом q_{H2}. При низьких Θ_H ($\Theta_H < (\Theta_H)_{опт}$) активність повинна зростати із збільшенням q_{H2}, отже залежність r від q_{H2} проходить через максимум, що й спостерігається в дійсності (рис.3).

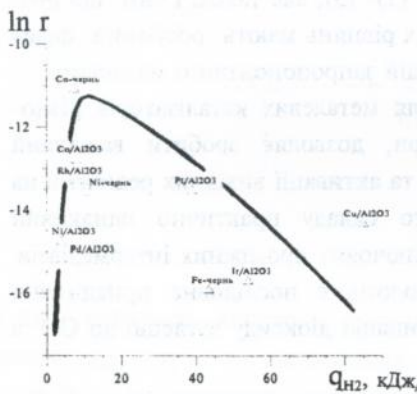


Рис.3. *Залежність активності від теплоти адсорбції водню на вивчених каталізаторах.*

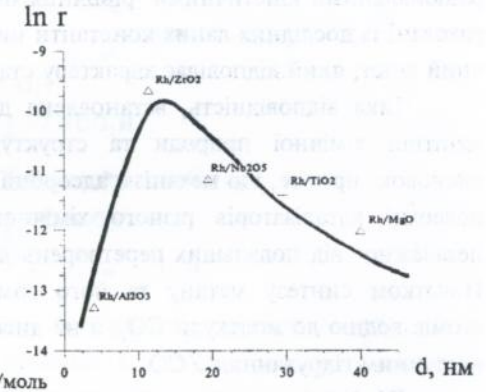


Рис.4. *Залежність активності від дисперності на Rh-каталізаторах*

Ряд активності Rh-каталізаторів (V) нанесених на оксиди металів також можна інтерпретувати на підставі механізму (VIII). Після деяких припущень рівняння (4) можна привести до виду:

$$\ln r \approx \text{const} + \frac{1}{2RTd} - 2\ln\left(1 - B\exp(2RTd)\right), \qquad (5)$$

з якого слідує, що між r і дисперсністю металу (d) повинен існувати зв'язок, подібний до того, який має місце при варіюванні хімічної природи металу. Це справді спостерігається (рис.4): з ростом d швидкість гідрування зростає, досягаючи максимального значення в присутності Rh/ZrO_2 (d = 11 нм). При подальшому збільшенні d зв'язок Rh-водень, мабуть, послаблюється настільки, що Θ_H стає меншим $(\Theta_H)_{опт}$ і q_{H_2} зменшується. Це призводить до зниження швидкості реакції в присутності Rh, нанесеного на Nb_2O_5, TiO_2 та MgO. Встановлена залежність теплоти адсорбції q_{H_2} від дисперсності одного й того ж металу показує, що при малих d величина q_{H_2} різко падає, а після цього в межах d > 20 нм досягає насичення. Це пояснюється тим, що дрібні кристали мають велику кількість координаційно ненасичених М-атомів (ребра, вершини мікрокристалу), тобто таких атомів, які мають високу спорідненість до реагентів. На більших кристалах частка таких атомів мала: переважають більш насичені площинні атоми М, для яких q_{H_2} істотно нижча. Крім того з ростом d збільшується, досягаючи насичення, кількість активних центрів поверхні n, необхідних для адсорбції речовин і проміжних комплексів (структурний фактор).

Аналогічно за допомогою механізму (VIII) можуть бути інтерпретовані одержані ряди селективностей. Рівняння селективності по по відношенню до монооксиду вуглецю може бути приведене до вигляду:

$$S_{CO} = \left(1 + m\,\frac{1 - \Theta^{*}\left(1 + \sqrt{b_{H_2}P_{H_2}}\right)}{Kb_{H_2}P_{CO_2}}\right)^{-1} \qquad (6)$$

З виразу (6) випливає, що з ростом P_{CO_2} (при P_{H_2} = const) частина вільної поверхні $\Theta^{*} \to 0$, а величина селективності $S_{CO} \to 1$, що й спостерігається для досліджених каталізаторів.

З рівняння (6) також випливає, що з ростом концентрації водню в реакційній суміші $\Theta^{*} \to 0$, в тому ж напрямку зменшується добуток

$$\Theta^{*}\sqrt{b_{H_2}P_{H_2}}.$$

Отже, з ростом P_{H_2} селективність по відношенню до монооксиду вуглецю падає, оскільки збільшується ймовірність повного відновлення молекули CO_2 до CH_4, що спостерігається для всіх досліджених каталізаторів.

Вираз для селективності по відношенню до метану має вигляд:

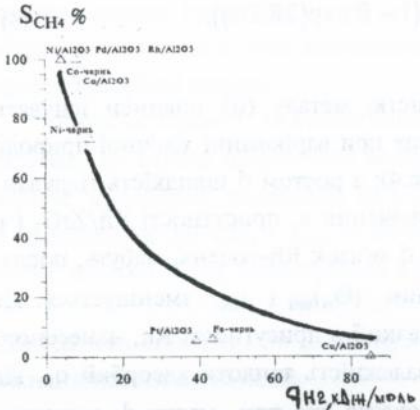


Рис.5. *Залежність селективності по метану від теплоти адсорбції водню.*

$$S_{CH_4} = \left(1 + \frac{k_7 k_{11}}{k_5} P_{CO_2}\right)^{-1} \qquad (7)$$

Враховуючи ареніусівську залежність k_i, приблизну постійність E_5 та ентропійних членів в ряду каталізаторів одного типу, співвідношення лінійності вільних енергій, а також те, що порівняння проводиться при P_i = const, одержуємо:

$$S_{CH_4} = \left(1 + \text{const} \exp\left(\frac{\gamma q_{H_2}}{RT}\right)\right)^{-1} \qquad (8)$$

Відповідно до рівняння (8) селективність гідрування CO_2 по відношенню до метану повинна зменшуватись з ростом q_{H2}, що спостерігається в дійсності для вивчених каталізаторів (рис.5).

Таким чином, можна сформулювати такі загальні правила для підбору металовмісних каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю та споріднених процесів з його участю: сумарна каталітична активність r та селективність S_{CH4} зменшується з ростом міцності зв'язку метал-водень (q_{H2}), яка в свою чергу падає зі збільшенням дисперсності металу. Величину q_{H2} можна варіювати зміною хімічної природи металу та його дисперсності. Розміри кристалів можна регулювати шляхом введення різноманітних добавок або зміною умов відновлення каталізаторів. Оксидний носій впливає на каталітичну активність металу головним чином шляхом зміни його дисперсності.

V. Розробка каталізатора синтезу вищих вуглеводнів із діоксиду вуглецю та водню.

Проведені нами дослідження процесу гідрування CO_2 в присутності каталізаторів на основі перехідних металів дозволили зробити деякі узагальнюючі висновки, які були використані при розробці каталізатора синтезу вищих вуглеводнів:

-синтез метану із CO_2 протікає двома незалежними маршрутами (рис.6):

а) безпосередньо із діоксиду вуглецю (I);

б) через проміжне утворення монооксиду вуглецю (II)-(III);

-синтез гомологів метану протікає тільки за другим маршрутом, тобто через проміжне утворення CO (II);

-синтез вищих вуглеводнів прямим шляхом (II)-(IV) малоймовірний.

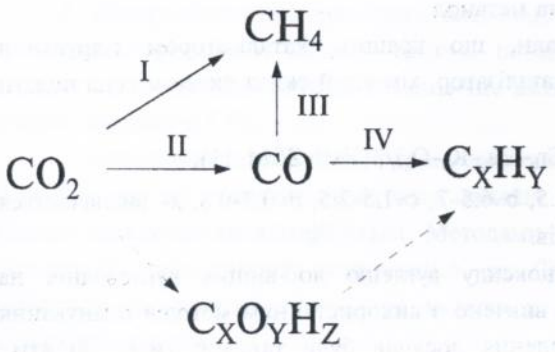


Рис.6 *Узагальнена схема утворення метану та вуглеводнів із CO_2 та H_2*

Отже,синтез вищих вуглеводнів можливий тільки непрямим шляхом, тобто через утворення проміжних сполук з використанням поліфункціональних каталізаторів. На сьогодні існують два можливі шляхи цього синтезу.

Перший шлях - синтез вуглеводнів через проміжне утворення монооксиду вуглецю. Монооксид вуглецю утворюється в присутності деяких досліджених металів (таблиця 2.). Однак, ці метали малоактивні в синтезі Фішера-Тропша. Тому постає проблема використання біфункціонального каталізатора, який містить дві складові частини - перша для утворення CO із CO_2, а друга - для синтезу вуглеводнів із моноосиду вуглецю. Цей шлях пов'язаний з певними труднощами. Відомо, що термодинамічна вірогідність утворення метану із CO_2 значно вища, ніж із CO. Крім того каталізатори, які проявляють активність в реакції гідрування CO, активні і при гідруванні CO_2. Отже в присутності такого біфункціонального каталізатора переважаючим процесом буде утворення метану безпосередньо із CO_2. Враховуючи проведений аналіз, можна зробити висновок, що такий шлях синтезу вуглеводнів із діоксиду вуглецю малоперспективний. Другий шлях - це шлях синтезу вуглеводнів через кисневмісні сполуки (метанол та вищі спирти), які потім можна дегідратувати до вуглеводнів. Кожний із цих процесів достатньо добре вивчений. Нами було розроблено біфункціональний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів, який працює через проміжне утворення метанолу та вищих спиртів. Розроблені нами каталізатори складаються з оксидів ZnO, Cr_2O_3, CuO, K_2CO_3 та цеоліту ZSM-11, модифікованого іонами Fe^{3+}.

На першому етапі всі приготовлені каталізатори були випробувані в умовах: тиск - 30 атм.; температура - 360 °С; об'ємна швидкість 3000 год$^{-1}$; склад синтез-газу - H_2-75 % об., CO_2-25% об. В процесі випробувань основними продуктами гідрування діоксиду вуглецю в присутності розробленого каталізатора були вуглеводні від C_1 до C_{24}, як нормальної так і ізобудови, монооксид вуглецю та метанол.

Випробування показали, що кращим каталізатором гідрування діоксиду вуглецю виявився каталізатор, хімічний склад якого можна подати у вигляді брутто-формули:

$$\alpha(Zn_a\text{-}Cr_b\text{-}Cu_c\text{-}K_d\text{-}O_x)/\beta(Fe^{3+}\text{-}ZSM\text{-}11),$$

де $\alpha \approx 0.9\text{-}1.0$, $\beta \approx 4.9\text{-}5.0$, $a \approx 7\text{-}7.5$, $b \approx 6.5\text{-}7$, $c \approx 1.5\text{-}2.5$, $d \approx 0.3\text{-}0.8$, x- визначається співвідношенням компонентів.

Процес гідрування діоксиду вуглецю до вищих вуглеводнів на вибраному каталізаторі було вивчено з використанням методів планування експерименту. Умови проведення дослідів були такими: тиск- 30 атм.; температури- 340-380 °С; об'ємна швидкість- 1500-4500 год$^{-1}$; склад синтез-газу- H_2-75 % об., CO_2-25% об. Як основні фактори процесу були визначені: температура та об'ємна швидкість газової суміші. Перемінною стану було задано процентний вміст вуглеводнів фракції C_5-C_{11} у продуктах реакції. Для дослідження було використано центрально-композиційний ортогональний план другого порядку.

Встановлено, що процентний вміст C_5-C_{11} описується функцією другого порядку. В заданому інтервалі змін факторів значення функція утворює зростаючу поверхню. Відповідно оптимальні умови проведення експерименту будуть: температура 380°С, об'ємна швидкість газової суміші 1500 год$^{-1}$.

Розподіл продуктів реакції наведено в таблиці 3. Переважаючим продуктами реакції були вуглеводні C_5-C_{11}, причому більшість вуглеводнів мали розгалужену будову.

Таблиця 3.

Розподіл продуктів гідрування CO_2 на розробленому каталізаторі

Продукти	Продуктивність $г/г_{кат}\cdot с \cdot 10^7$	Селективність S, %	% вуглеводнів ізобудови
CO	132.44	22.82	
CH_3OH	8.14	1.40	
C_1-C_4	194.48	33.50	33.01
C_5-C_{11}	221.55	38.17	79.08
C_{12}-C_{18}	19.85	3.42	58.82
C_{19}-C_{24}	4.02	0.69	15.00

ВИСНОВКИ

1. Проведено систематичне дослідження каталітичних властивостей нанесених та масивних металевих каталізаторів у гідруванні діоксиду вуглецю та встановлено взаємозв'язок між каталітичними (активністю, селективністю) та фізико-хімічними властивостями цих речовин.

2. Фізико-хімічними методами визначені такі параметри досліджених каталізаторів: вміст металу, питома поверхня металу, дисперсність активного компоненту, питома каталітична активність та селективність в процесі гідрування CO_2.

3. Досліджено адсорбцію діоксиду вуглецю на поверхні каталізаторів. Показано, що на поверхні перехідних металів (крім Cu) чистий діоксид вуглецю практично не адсорбується. Методами ІЧ-спектроскорії, в умовах близьких до умов каталізу встановлено, що CO_2 в суміші з воднем адсорбується на поверхні перехідних металів у вигляді поверхневих форміатних комплексів.

4. В широкому інтервалі температур та концентрацій реагентів вивчено кінетику реакції гідрування CO_2 на всіх каталізаторах. За допомогою кінетичних, адсорбційних, ІЧ-спектроскопічних даних, отриманих на каталізаторах різного хімічного складу, та використовуючи методи математичного моделювання, обгрунтовано стадійний, ударний по CO_2, трьохмаршрутний механізм гідрування діоксиду вуглецю до CO, метану та його гомологів.

5. Отримано загальну кінетичну модель, яка адекватно описує швидкості утворення одночасно всіх продуктів гідрування CO_2. За допомогою цієї моделі розраховано кінетичні та термодинамічні параметри процесу для всіх каталізаторів.

6. Встановлено та інтепретовано залежність теплоти адсорбції водню (q_{H_2}) від хімічного складу та дисперсності металу. Знайдено взаємозв'язок між питомою каталітичною активністю каталізаторів та величинами q_{H_2} та встановлено оптимальну величину q_{H_2}. Показано, що селективність процесу гідрування CO_2 падає з ростом міцності зв'язку M-H.

7. Виведено аналітичні рівняння, які описують зв'язок між питомою каталітичною активністю, селективністю, теплотою адсорбції водню та дисперсністю активного компоненту каталізаторів. Встановлено, що дисперсність металу так само впливає на каталітичні властивості, як і хімічна природа металу.

8. Одержані результати дозволили зробити деякі загальні висновки, необхідні для раціонального добору металевих каталізаторів та перед-

бачення каталітичної дії речовин в реакціях гідрування діоксиду вуглецю та інших синтезів на його основі.

9. Цілеспрямовано розроблено складний біфункціональний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів із діоксиду вуглецю та водню, який дозволяє одержувати переважно розгалужені вуглеводні. Методом планування експерименту знайдено оптимальні умови роботи каталізатора.

Основний зміст роботи викладено в публікаціях:

1. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И. Каталитические свойства переходных металлов в реакциях гидрирования диоксида углерода// Укр.хим.журн.-1994, Т.60, №12, С.827-833.
2. Трипольский А.И., Одноволик В.И., Павленко Н.В., Тельбиз Г.М. Кинетика и механизм гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода до метана на переходных металлах//Укр.хим.журн.-1995, Т.61, №2, С.31-37.
3. Трипольский А.И., Одноволик В.И., Павленко Н.В. Кинетика и механизм совместного образования метана и монооксида углерода в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах//Укр.хим.журн. -1995, Т.61, №5, С.22-27.
4. Одноволик В.И., Трипольский А.И., Павленко Н.В., Тельбиз Г.М. Механизм и кинетика образования монооксида углерода в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах//Укр.хим.журн.-1995, Т.61, №10, С.100-104.
5. Трипольский А.И., Одноволик В.И., Павленко Н.В. Механизм и кинетика образования СО и углеводородов в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах//ТЭХ- 1996, Т.32, №2, С.107-112.
6. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И. Механизм гидрирования диоксида углерода и закономерности подбора гетерогенных катализаторов для этих реакций //ТЭХ- 1996, Т.32, №3, С.134-142.
7. Заявка на патент України №96072651 від 4.07.1996 р. Павленко М.В., Одноволик В.І, Трипольський А.І. та ін. "Гібридний каталізатор одержання вуглеводнів із діоксиду вуглецю та водню та способи його одержання"

АННОТАЦИЯ

Одноволик В.И. Поиск и розработка гетерогенного катализатора синтеза высших углеводородов из диоксида углерода и водорода.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15- химическая кинетика и катализ, Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, 1997.

В работе проведено систематическое исследование каталитических свойств массивных и нанесенных металлических катализаторов на основе переходных металлов в реакции гидрирования диоксида углерода. Получены и обоснованы детальный механизм и полная кинетическая модель процесса гидрирования CO_2 до монооксида углерода, метана и его гомологов. Установлены и интерпретированы основные зависимости между физико-химическими и каталитическими свойствами изученных катализаторов. Целенаправлено разработан катализатор синтеза высших углеводородов с повышенным содержанием углеводородов изостроения из диоксида углерода и водорода.

Odnovolik V.I. Search and elaboration of the heterogeneous catalyst for syntheses high hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen.

Dissertation on receiving a higher degree of Candidate of Sciences in chemistry in speciality 02.00.15 - chemical kinetic and catalyse, L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

Systematic investigation catalytic properties of massive and supported catalysts on the base of transition metals in reaction of carbon dioxide hydrogenation were executed. The detailed mechanism and complete kinetic model of processes CO_2 hydrogenation to carbon monoxide, methane and its homologies were obtained and grounded. The main dependencies between physicochemical and catalytic properties of studied catalysts were ascertained and interpreted. Catalyst for syntheses of high hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen with heightened containing of hydrocarbons with iso-structure was objectively elaborated.

Ключові слова: діоксид вуглецю, гідрування, метан, вищі вуглеводні.

436430

Ав 37.821