

УДК 661.97+663.52

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ НА ЦЕРИЙ И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Гулиянц С.Т., Александрова И.В.

Филиал «Тобольский индустриальный институт» ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», Тобольск, e-mail: iv-aleksandrova@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования реакций гидроконверсии диоксида углерода и метилового спирта на медь и церийсодержащих гетерогенных катализаторах с целью установления возможного механизма данных реакций. По результатам исследования состава продуктов реакции и катализатора до и после реакции предложен акцепторный механизм превращения оксигенатов, основанный на акцепции кислорода из оксигенатов активными фазами катализаторов, образованными одновалентной медью и трехвалентным церием. Переход Cu(II) в Cu(I) и Ce(IV) в Ce(III) происходит в широком интервале температур: от 200 до 400°C в присутствии водорода. Обратный переход осуществляется за счет акцепции кислорода из оксигенатов.

Ключевые слова: катализатор, конверсия, оксиды углерода, медь, церий, оксигенаты, оксиды металлов, синтез – газ, акцепторный механизм

THE CONVERSION OF OXYGENATES ON CERIUM AND COPPER-CONTAINING CATALYSTS

Guliyants S.T., Aleksandrova I.V.

Tobolsk Industrial Institute, a branch of Tyumen Oil-Gas State University, Tobolsk, e-mail: iv-aleksandrova@yandex.ru

The article presents the results of the study of reactions of hydroconversion of carbon dioxide and methanol on copper and cerium including heterogeneous catalysts with the aim of establishing a possible mechanism of these reactions. According to the study of the composition of the reaction products and the catalyst before and after the reaction an acceptor mechanism of the conversion of oxygenates, based on the acceptor of oxygen from oxygenates by the active phases of the catalysts formed by monovalent copper and trivalent cerium is proposed. The transition of Cu(II) Cu(I) and Ce(IV) Ce(III) occurs in a wide temperature range: from 200 to 400°C in the presence of hydrogen. The reverse transition is due to the acceptor of oxygen from oxygenates.

Keywords: catalyst, conversion, oxides of carbon, copper, cerium, oxygenates, metal oxides, synthesis gas, the acceptor mechanism

Целью работы было изучение возможного механизма превращения оксигенатов на церий- и медьсодержащих катализаторах при умеренных температурах и атмосферном давлении. Согласно литературным данным известно превращение диоксида углерода в метиловый спирт на двухслойном катализаторе CuO + Cu₂O в виде наностержней в [4]. При этом, если поместить эти стержни в воду, насыщенную CO₂, а затем облучить их солнечным светом, то начинается фотохимическая реакция, которая ведет к выбросу метанола. Способ демонстрирует 95%-ную эффективность преобразования CO₂ в метанол без значительных затрат энергии. Однако не совсем понятен механизм протекающих при этом реакций.

Цель исследования

Для исследования механизма реакций превращения оксигенатов в присутствии водорода были испытаны гетерогенные катализаторы, полученные методом пропитки носителей: γ -Al₂O₃, силикагеля и синтетического цеолита типа NaX растворами азотнокислой и уксуснокислой меди (II) и азотнокислого церия (III) с последующей сушкой, выпариванием и прокаливанием полученного катализатора по классической

технологии. В качестве испытуемых модельных оксигенатов были выбраны диоксид углерода и метиловый спирт.

Испытание катализаторов проводили на лабораторной установке, схема которой представлена в работах [1,2]. Испытания проводили в присутствии водорода при мольном соотношении H₂ : оксигенат = (1-3):1.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты представлены на рис. 1 и 2. Основным продуктом реакции является синтез-газ – смесь CO и H₂ в соотношении (1-3):1, а также небольшие количества метана и воды.

По полученным данным видно, что на всех катализаторах достигается высокая конверсия CO₂ с образованием CO при достаточно высокой селективности. На цериевом катализаторе достигается практически 100%-ная селективность, что указано в предыдущих работах [1, 2]. На катализаторе содержащем 3% Cu на γ -Al₂O₃ при температурах от 250 до 350°C достигается 80-90%-ная конверсия CO₂. Продуктом реакции является газовая смесь, содержащая 90% масс. CO и 10% CO₂ в смеси с водородом. Объемное соотношение в смеси оксида углерода к водороду состав-

ляло 1:(2–3), согласно условиям опытов по начальным расходам газов. Данное соотношение является практически значимым для использования полученного синтез-газа в промышленном процессе синтеза метилового спирта. После выгрузки катализатора из реактора визуально установлено изменение его цвета. Если перед загрузкой катализатор был окрашен в черный цвет, характерный для тенорита (CuO) то после выгрузки цвет катализатора перешел в красно-кирпичный, что характерно для куприта (Cu₂O). Аналогично

изменяется и цвет цериевого катализатора со светло-желтого, характерного для CeO₂ на бесцветный, характерный для Ce₂O₃. Исходя из данного факта можно заключить, что активными фазами катализаторов являются оксиды Cu (I), и Ce (III), образование которых может быть результатом частичного восстановления оксидов Cu (II) и Ce (IV) водородом на поверхности катализатора при повышенной температуре (180–200°C). В процессе опытов наблюдалось выделение воды, наибольшее в начальной стадии.

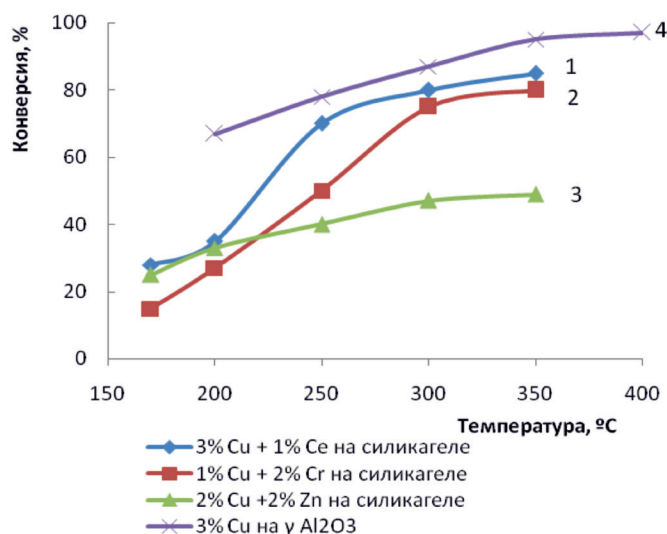


Рис. 1. Зависимость конверсии диоксида углерода от температуры на модифицированных медных катализаторах

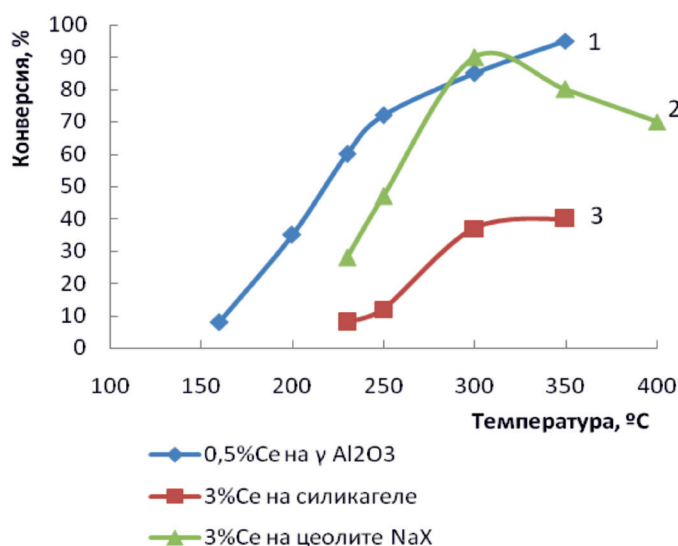


Рис. 2. Зависимость конверсии диоксида углерода от температуры на цериевых катализаторах

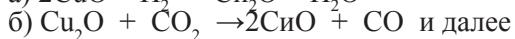
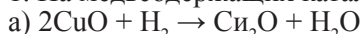
Таким образом, превращение диоксида углерода в монооксид в присутствии водорода на церий- и медьсодержащих катализаторах можно объяснить изменением ва-

лентности металлов, которая протекает как за счет частичного восстановления высших оксидов металлов водородом и обратно за счет акцепции кислорода восстановленным

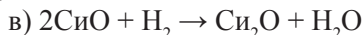
металлом в низшей валентности. В присутствии водорода данный процесс становится непрерывным.

Ниже представлен возможный механизм реакций, протекающих на поверхности катализаторов:

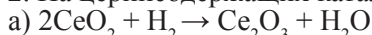
1. На медьсодержащих катализаторах:



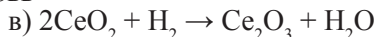
вновь -



2. На церийсодержащих катализаторах:



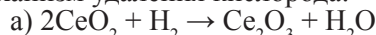
вновь -



Изменение валентности церия с высшей на низшую и обратно описано также в работе [3, 5]. В частности указано, что при высоких температурах Се (IV) изменяет свою валентность, приобретая при этом акцеп-

торные свойства к кислороду, содержащемуся в диоксиде углерода [3].

Аналогичные опыты были проведены нами на цериевом катализаторе с использованием метилового спирта в качестве оксигената. Результаты экспериментов на катализаторе содержащем 5% Се на γ -оксиде алюминия показали, что основными продуктами реакции являются монооксид углерода и метан (таблица), то есть для метилового спирта подтверждается акцепторный механизм удаления кислорода:

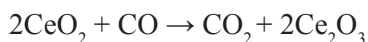


И далее вновь повторяется первая реакция частичного восстановления Се (IV) в Се (III). Мольное соотношение $CO:CH_4$ в продуктах реакции близко к стехиометрическому по реакции – 1,75, что также подтверждает акцепторный механизм удаления кислорода из молекулы оксигената.

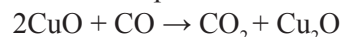
Гидроконверсия метилового спирта на катализаторе $Ce/\gamma-Al_2O_3$

T, °C V, ч ⁻¹	V _{MeOH} ч ⁻¹	V _{H₂} мл/мин	Состав, % масс.			CO:CH ₄
			CO	CH ₄	CO ₂	
200	0,15	300	66,3	32,0	1,2	2,07
210	0,3	300	63,1	32,0	4,9	1,97
250	0,3	300	60,5	35,5	4,0	1,70
270	0,3	300	59,5	34,0	6,5	1,75
300	0,3	300	60,2	34,4	5,4	1,75

При гидроконверсии метанола кроме основных компонентов метана и монооксида углерода образуется небольшое количество диоксида углерода до 6%. Образование диоксида углерода, вероятно, является результатом вторичной реакции образовавшегося монооксида углерода с оксидом церия четырехвалентного на поверхности катализатора. Монооксид углерода является активным восстанавливающим агентом и способствует превращению остаточного количества оксида церия четырехвалентного в оксид церия трехвалентного и одновременно увеличивает число активных центров. Очевидно, этим фактом объясняются и высокая активность и селективность превращения оксигенатов на церийсодержащем катализаторе, в частности превращение диоксида углерода в монооксид углерода со 100%-ной селективностью и 99%-ной конверсией. Этим же можно объяснить и отсутствие отложений углерода (кокса) на поверхности катализатора, так как глубокого полного восстановления диоксида углерода в углерод не происходит, что обеспечивает длительный срок службы катализатора без снижения активности:



Очевидно, что подобная реакция может протекать на медьсодержащем катализаторе:



Выводы

Таким образом, показана возможность получения синтез – газа гидроконверсией диоксида углерода при умеренных температурах и атмосферном давлении на церий и медьсодержащих катализаторах. Предложен возможный механизм реакции за счет акцепторных свойств по отношению к кислороду в оксигенатах одновалентной меди и трехвалентного церия, образующихся на поверхности катализатора в присутствии водорода.

Список литературы

1. Гулиянц С.Т., Таранова Л.В., Гулиянц Ю.С. Каталитическая очистка парафиновых углеводородов от метанола на цериевом катализаторе // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 3. – С. 122–125.
2. Гулиянц С.Т., Калекин В.С., Александрова И.В., Гулиянц Ю.С. Конверсия углекислого газа в продукты нефтехимии // Омский Научный Вестник. Омск: Изд-во Омского госуд. технич. ун-та, 2012. – № 3. – С. 349–352.
3. Цивадзе А.Ю. // Успехи химии. – М.: Институт физической химии РАН. 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 3–5.
4. Образовательный ресурс по энергоэффективности. Энергоэффективная Россия [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://neftegaz.ru/science/view/802> (дата обращения 05.10.2014).
5. Топливо из света: Прямое превращение. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.popmech.ru/technologies/11314-toplivo-iz-sveta-pryamoe-prevrashchenie/> (дата обращения 04.10.2014).