2U3UUSUUP 2UUrunesnpøsuu ярѕпрøзпроиегр изяцзри ичилеири национальная академия наук республики армения

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3-4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13

КАТАЛИЗ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ

Р. Р. ГРИГОРЯН, А.К.ТОНИКЯН, Л. А ВАРТИКЯН и Л. А.ТАВАДЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2 Fax: (0374-10) 29-73-09 E-mail:tamara@chph.sci.am

Поступило 16 VI 2008

Синтезированы металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ-М), где М – Cu, Cr и Co-Cu с различными содержаниями металлов (1.5-6 масс.%) и в качестве катализаторов испытаны в процессе глубокого окисления метанола. Для сравнения также проведены эксперименты в присутствии CuO. Исследования проводились с газовой смесью 1,5 об.% CH₃OH в воздухе в температурном интервале 150-400°С при атмосферном давлении.

Установлено, что МКСАЗУ с 3 масс.% Си является активным (конверсия 80%), селективным (100% по CO₂) и стабильно работающим катализатором в процессе глубокого окисления CH₃OH в CO₂ и H₂O. Предполагается, что активные формы кислорода, включая пероксидные группы, обнаруженные на поверхности МКСАЗУ, играют роль "самоочистителей", предотвращающих образование продуктов уплотнения (ПУ), блокирующих активную поверхность катализаторов. С помощью рентгенофазового анализа установлено выкристаллизовывание в ходе реакции на МКСАЗУ-Си двух решеток – СиО и Cu₂O, способствующих проявлению в поверхностном слое высокой каталитической активности.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 16.

Глубокое каталитическое окисление органических соединений, оксида углерода и их смесей является одним из наиболее надежных и перспективных методов дезактивации промышленных вредных выбросов в атмосферу. Поэтому подбором соответствующих катализаторов и условий можно полностью превратить токсичные выбросы в диоксид углерода и воду.

В настоящее время катализаторы, используемые на практике для процессов дезактивации вредных выбросов, содержат в своем составе металлы платиновой группы или их смеси с оксидами металлов [1-4]. Поиск сравнительно недорогих и эффективных катализаторов, не содержащих благородные металлы, является актуальной задачей. Высокую каталитическую активность в этих процессах проявили катализаторы на основе переходных металлов, в частности их оксиды [1-10]. Исходя из этого представляется перспективным поиск новых, эффективных катализаторов глубокого окисления, содержащих переходные металлы.

В работах [11-14] было показано, что металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ-М), имитируя активные центры окислительно-восстановительных ферментов, проявляли высокую активность и селективность в реакциях жидкофазного окисления алкиларенов. Одновременно было установлено, что высокая каталитическая активность МКСАЗУ-М связана с активацией молекулярного кислорода на их поверхностях [11-14]. Поэтому представлялось, что это обстоятельство позволит использовать МКСАЗУ-М также в качестве катализаторов глубокого окисления органических соединений в газовой фазе.

В настоящей работе ставилась задача синтезировать и испытать МКСАЗУ-М, (где М – Си в различных содержаниях, Со, Сг и смесь Со-Си) в качестве катализаторов в модельной реакции глубокого окисления метанола.

Методика эксперимента

Глубокое окисление реакционной смеси 1,5 об.% СН₃ОН с воздухом изучалось на проточной каталитической установке в цилиндрическом реакторе из кварцевого стекла (d =1,5 *см*) при атмосферном давлении, в температурном интервале 150-400°С, в присутствии катализаторов: 1) 1,5 масс.%Cu-MKCA3У; 2) 3 масс.%Cu-MKCA3У, 3) 6 масс.%Cu-MKCA3У; 4) 6 масс.%Cr-MKCA3У; 5) 6 масс.%Co-MKCA3У; 6) (3 масс.%Cu+3 масс.%Co)-MKCA3У; 7) коммерческий CuO ("ч.д.а") с размером частиц 10-20 *мкм*.

Объем катализаторов составлял 1 *см*³. Синтез МКСАЗУ-М осуществлялся путем пиролиза тщательно перемешанной смеси порошков полиакрилонитрила и хлоридов металлов в инертной атмосфере в заданном температурном режиме. В интервале температур 150–350 и 350–650°С смесь нагревали со скоростями 0,4–0,6 и 6,6–8°С *мин*⁻¹, соответственно. При конечной температуре синтеза образец МКСАЗУ выдерживался около 200 *мин*. Данный температурный режим синтеза позволял получать строго воспроизводимые по каталитической активности образцы МКСАЗУ-М. Для исследования поверхности катализатора применялся рентгенофазовый анализ на установке "ДРОН-05", просвечивающий электронный микроскоп ("ТЕСЛА ВS-50" при ускоряющем напряжении 90 *кВ*) и спектрометр электронного парамагнитнго резонанса ("ЭПР Е -104").

Размер частиц образцов оценивался с помощью электронного микроскопа (рис. 1). Содержание металлов в образце МКСАЗУ-М определялось на основании Оже-спектра [13]. Удельные поверхности МКСАЗУ, измеренные по адсорбции азота методом БЭТ [15], составляли 9–11 *м*²/*г*. Концентрации метанола и конечных продуктов анализировались хроматографическим методом. Диоксид углерода, формальдегид, вода и метанол анализировались на колонке 3 *м* х 3 *мм*, заполненной порапаком N, температура колонки – 120°С, газ-носитель – Не, скорость потока – 60 *см*³/*мин*. Анализ водорода проводился на 5 *м* колонке "Linde 5A" с аргоном в качестве газа-носителя (скорость потока – 40 *см*³/*мин*), температура колонки – 80°С. Использовался абсолютизированный метанол, очищенный по методике, описанной в [16].



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов: а – 3 масс.% Си-МКСАЗУ, б – (3 масс.%Си+3 масс.%Со)-МКСАЗУ.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что некаталитическое глубокое окисление 1,5 об.% СН₃ОН в воздухе в реакторе, полностью заполненном насадкой из кварцевого стекла, при скорости потока, равной 480 *см³/мин*, начинается при 500°С, а конверсия метанола составляет 10%. Катализаторы МКСАЗУ предварительно обрабатывались воздухом в течение 1 *ч* при 325°С, а затем реакционной смесью. В первые 5 *мин* при подаче воздуха на МКСАЗУ-М на выходе реактора обнаруживали СО₂. Очевидно, что в данном случае образование СО₂ связано с наличием сравнительно слабосвязанного углерода в составе МКСАЗУ-М. Оценки показали, что его количество составляет ~6·10⁻² масс.%. Оксиды азота на уровне чувствительности (~10¹¹ част.) на установке ЭПР ("Varian-E104") не были обнаружены.

Об однородности приготовленных катализаторов свидетельствуют воспроизводимые результаты, полученные при окислении метанола с различными порциями одних и тех же катализаторов. С целью подбора оптимальных условий протекания реакции на всех катализаторах изучена температурная зависимость превращения CH₃OH в интервале температур 150–400°C при скоростях потока 250–600 *см³/мин*. Основными продуктами реакции (более 99,9%) являются CO₂ и H₂O. Максимальная конверсия CH₃OH наблюдалась при 325°C и скорости потока 480 *см³/мин* для МКСАЗУ с 3 масс.% Cu. Для других исследуемых катализаторов характерная максимальная конверсия наблюдалась при скоростях потоков, близких к этому значению. На катализаторах МКСАЗУ-М (1, 2, 3) с различным содержащем меди реакция начинается при 240°C, на МКСАЗУ-Сr, Co и смешанном катализаторе, содержащем Cu-Co (4, 5, 6) – при 250, а на CuO – при 180°C. Как видно из результатов, представленных в табл. 1, наибольшее превращение CH₃OH обеспечивает катализатор 3 масс.% Cu-МКСАЗУ. Для сравнения в таблице приведены данные глубокого окисления метанола в близких условиях при использовании катализатора Pt/γ-Al₂O₃.

Таблица

Конверсия СН₃ОН и выход СО₂ в процессе глубокого каталитического окисления СН₃ОН для смеси 1,5 об.% СН₃ОН + воздух, Т=325 ℃, скорость потока 480 *см³/мин*.

N	Катализатор	Конверсия	Выход СО2
		СНзОН, в %	в об.%
1	1,5%Си-МКСАЗУ	65	0,98
2	3%Си-МКСАЗУ	80	1,20
3	6%Си-МКСАЗУ	70	1,05
4	6%Cr-MKCA3У	50	0,75
5	6%Со-МКСАЗУ	45	0,67
6	(3%Си+3%Со)-МКСАЗУ	40	0,60
7	CuO	70	1,04
8	CuO обраб. H ₂ O ₂ (2 ч)	96	1,44
9	CuO обраб. H ₂ O ₂ (в течение 5 <i>мин</i> через каждый час)	93	1,39
10	$0,64\%$ Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , T= 220°C	80	0,85 [5]
	0,64% Pt/γ-Al ₂ O ₃ , T=260°C	93	1,4 [5]
11	γ -Al ₂ O ₃ T=260°C	—	- [5]

На коммерческом CuO конверсия метанола составляет 70%, но через 6 ч она снижается до 40%. Характерной особенностью МКСАЗУ-Сu является то, что эти катализаторы в отличие от CuO не только не теряют каталитическую активность во времени (рис. 2), но и сохраняют ее при многократном использовании.



Рис. 2. Изменение активности катализатора во времени в реакции окисления смеси, содержащей 1,5 об.% СН₃OH и воздух. T=325°C. Скорость потока 480 *см³/мин.* (1) 3 масс.%Cu-MKCA3У, (2) 6 масс.% Cu-MKCA3У, (3) 1,5 масс.%Cu-MKCA3У, (4) CuO.

Наблюдается экстремальная зависимость каталитической активности МКСАЗУ-Си от содержания меди в его составе. Как следует из данных рис. 2, максимальная каталитическая активность наблюдается для катализатора Cu-MKCAЗУ, содержащего 3 масс.% меди.

С целью выявления изменений состояния поверхности катализатора 3 масс.% Си-МКСАЗУ была снята его рентгенограмма до и после реакции окисления метанола. Из сравнения рентгенограмм установлено, что в ходе реакции выкристаллизовываются две кристаллические решетки CuO и Cu₂O (до реакции обнаруживается только CuO и рентгеноаморфная фаза). Тем не менее, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [12], атомы меди в значительной степени присутствуют в виде ионов, координированных с атомами азота.

Следует отметить, что высокую каталитическую активность катализатора CuO удается поддерживать, периодически обрабатывая его смесью H_2O_2 -воздух в течение 5 *мин* через каждый час эксперимента, что обеспечивало постоянную конверсию метанола 93% (рис. 3) в течение 15 *ч*. Результат такого положительного воздействия смеси H_2O_2 - воздух, вероятно, связан с дожиганием продуктов уплотнения, блокирующих активные каталитические центры катализатора CuO. В пользу этого свидетельствует образование CO₂ при напуске на частично дезактивированный катализитор газовой смеси, содержащей только H_2O и воздух. Как следует из рис. 3, в отличие от CuO длительная обработка (2 *ч*) катализатора MKCA3У-Cu смесью паров пероксида водорода с воздухом в вышеописанном режиме не оказывает заметного действия на каталитическую активность.



Рис. 3. Изменение активности катализатора во времени в реакции окисления 1,5 об.% CH₃OH воздухом без и с обработкой парами H₂O₂. T=325°C. Скорость потока 480 *см³/мин*: I – интервал времени (6 ч) без обработки парами H₂O₂ в воздухе; II – интервал времени после предварительной обработки катализаторов парами H₂O₂ в воздухе в течение 2 ч; III – интервал времени соответствующей периодической импульсной подачи паров H₂O₂ в воздухе в течение 5 *мин* через каждый час эксперимента. Стрелкой отмечен момент ввода паров H₂O₂ в воздухе.

Стабильность действия катализатора МКСАЗУ-М в ходе реакции и в отсутствие влияния воздействия паров H_2O_2 , а также в отсутствие в результате реакции разбаланса по углероду свидетельствует о том, что на этих катализаторах не образуются ПУ, блокирующих активные центры катализаторов. Это может быть связано с образованием в ходе реакции на поверхности катализатора активных форм кислорода, а также пероксидных групп, играющих роль "самоочистителей". Последнее подтверждается обнаружением на поверхности МКСАЗУ-М большого количества пероксидных групп при 120°C[14] и ниже.

Как нам представляется, одновременное присутствие нескольких оксидных фаз в катализаторах МКСАЗУ-М, что показано рентгенофазовым анализом, может привести к повышению их каталитической активности, как это ранее наблюдалось в других реакциях окисления [7].

По своей каталитической активности 3 масс.% Сu-MKCA3У и CuO, использованный в режиме периодической активации ее поверхности парами перекиси водорода, близки к катализатору на основе Pt, приведенному для сравнения в табл. 1.

Таким образом, 3 масс.% Сu-MKCA3У, так же как и CuO, при условии периодической обработки смесью паров H₂O₂-воздух могут быть использованы как активные, селективные и стабильные катализаторы глубокого превращения CH₃OH и, исходя из данных [10], в качестве катализаторов дожигания CH₄, C₃H₆ и CO.

ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԽՈՐԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻՉԸ ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԾԽԻ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ

Ռ .Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ղ. ՏՈՆԻԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Մինթեզված են ազոտ պարունակող ածխի մետաղակոմպլեքսային միացություններ (ԱՊԱՄՄ-M), որտեղ M` տարբեր պարունակությամբ (1.5 - 6 *զան.%*) Cu, Cr և Cu-Co մետաղներ են։ Այդ միացությունները փորձարկվել են մեթանոլի խորը օքսիդացման պրոցեսում որպես կատալիզատորներ։ Համեմատելու համար ԱՊԱՄՄ-Cu, Cr և Cu-Co հետ մեկտեղ փորձարկվել է նաև CuO կատալիզատորը։ Փորձարկումները իրականացվել են մթնոլորտային ձնշման տակ 150-400[°]C ջերմաստիձանային միջակայքում 1.5*ծավ.%* CH₃OH-օդ խառնուրդի հետ։

Հաստատվել է, որ 3 *զան.%*Сս-ԱՊԱՄՄ-ը ակտիվ (փոխարկումը - 80%), ընտրողունակ (100%) և կայուն կատալիզատոր է CH₃OH-ը CO₂ և H₂O-ի փոխարկման խորը օքսիդացման պրոցեսում։ Բարձր կատալիտիկ ակտիվությամբ՝ փոխարկումը 95%, ընտրողունակությունը 100% ըստ CO₂-ի և կայուն աշխատանքով օժտված է CuO կատալիզատորը, երբ այն մեթանոլ– օդ խառնուրդ տալուց ամեն մի ժամից հետո 5 րոպեի ընթացքում դրա մակերևույթը մշակվում է H₂O₂ - օդ (~ 0.1 *ծավ.%* H₂O₂) խառնուրդով։

Ենթադրվում է, որ թթվածնի ակտիվ ձևերը՝ ներառյալ ԱՊԱՄՄ–ների մակերեսներին հայտնաբերված պերօքսիդային խմբերը «ինքնամաքրիչների» դեր են խաղում, որոնք կանխարգելում են կատալիզատորի ակտիվ մակերեսը խցանող խտացման արգասիքների առաջացմանը։ Ռենտգենաֆազային անալիզով հաստատված է ռեակցիայի ընթացքում ԱՊԱՄՄ-Հս մակերեսային շերտում վերաբյուրեղացված ՀսՕ և Հս2Օ բյուրեղային ցանցերի առկայությունը, որոնք ևս նպաստում են բարձր կատալիտիկ ակտիվությանը։

CATALYSIS OF METHANOL DEEP OXIDATION BY OF METALLOCOMPLEX COMPOUNDS OF NITROGEN CONTAINING COAL

R. R. GRIGORYAN, H. K. TONIKYAN, L. A. VARTIKYAN and L. A. TAVADYAN

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA Armenia, 0014, Yerevan, P. Sevak, 5/2 E-mail: tamara@chph.sci.am

Metallocomplex compounds of nitrogen-containing coal (MCCNC) were synthesized where M is Cu, Cr and Co-Cu. These compounds with different content of metal (1.5 - 6 weight %) were tested as catalysts in the process of methanol deep oxidation. For comparison the experiments were carried out also in the presence of CuO. The research was carried out with the mixture of 1.5 vol.% CH₃OH in the air in the temperature interval of 150-400 C at atmospheric pressure.

It has been established that MCCNC with 3% Cu is active (80% conversion), selective (100 vol.%) and steady catalyst in the process of deep oxidation of CH₃OH in CO₂ and H₂O. The catalyst CuO possesses high catalytic activity (93% conversion), selectivity (100% on CO₂) and stable performance under the conditions of alternating treatment (during 5 min) with the H₂O₂-air mixture (~0.1 vol.% H₂O₂) after every hour exposition in methanol-air mixture.

It is supposed that the active forms of oxygen including peroxide groups detected on the surface of MCCNC play the role of "self-purifiers" preventing the formation of sealing products blocking the active

surface of catalysts. The X-ray phase analysis has established two crystal lattices, CuO and Cu₂O, in the surface layer of MCCNC-Cu which were formed in the reaction process thereby promoting the effect of high catalytic activity on the compound surface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gallei E., Schwab E. Devolopment of technical catalysts // Catal. Today, 1999, v. 51, Nº3, p. 535.
- [2] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М., Изд. ИЦК Академкнига, 2004, 498 с.
- [3] Zweig R.M. Hydrogen energy progress. /Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. 25-29.IX.1988. Moscow. USSR. Pergamon Preis. //Eds Veriroglu T.N., Protsenko A.N., №1, p. 23.
- [4] Крылов О.В. // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, №5, с. 952.
- [5] *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое каталитическое окисление органических соединений. М., Химия, 1985, 280 с.
- [6] Kaspar J., Formasiero P., Hickey N. // Catal. Today, 2003, v. 77, Nº3, p. 419.
- [7] Механизм гетерогенно-каталитических реакций окисления / под ред. И.С. Музыкантова, Новосибирск, ИК СО РАН, 1993, с. 188.
- [8] Григорян Р.Р., Гарибян Т.А. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, с. 3.
- [9] *Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С.* // Кинетика и катализ, 1993, т.44, №1, с. 3.
- [10] Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Арм.хим.ж., 1998, т. 51,№3-4, с. 110.
- [11] *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №1, с. 128.
- [12] *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* // Кинетика и катализ, 1988, т. 29,№1, с. 48.
- [13] Седракян Г.З., Тоникян А.К., Тавадян Л.А. // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №3, с.408.
- [14] *Тавадян Л.А., Седракян Г.З., Тоникян А.К.* // Кинетика и катализ, 2000, т.41, №1, с. 61.
- [15] Экспериментальные методы исследования катализа / пер. с анг. под ред. Андерсона Р., М., Мир, 1972, с. 73.
- [16] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / пер. с англ., М., Мир, 1976, 440 с.