

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК. 541.128 + 539.213 + 547.216 + 547.281.1

ВЛИЯНИЕ АМОРФНОСТИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРЕВРА-
ЩЕНИЕ МЕТАНОЛА

Р. Р. ГРИГОРЯН¹, Л. А. ВАРТИКЯН¹, Т. А. ГАРИБЯН¹,
С. Л. ГРИГОРЯН² и Р. Т. МАЛХАСЯН²

¹Институт 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@ichph.sci.am

²“ЗАО” Наноаморф технология”
Армения, 0076, Ереван, ул. Тевосян, 3/1
E-mail: rmalkhas@netsys.am

Поступило 29 IX 2008

Наноразмерные аморфные порошки металлов (Cu, Mo, Fe) получены квантово-химической технологией (КХТ), основанной на восстановлении оксидов металлов в неравновесных условиях, колебательно-возбужденными молекулами водорода при температурах, близких к комнатной. Проведено сравнительное исследование каталитической активности коммерческих и наноразмерных аморфных порошков Me(Me-Cu, Mo, Fe)-КХТ, нанесенных на носитель в процессе превращения паров метанола в температурном интервале 373-623 К.

Показано, что на катализаторах, полученных на основе наноразмерных аморфных порошков Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ), конверсия метанола при 533 К достигала 85, 80 и 75% с селективностью по формальдегиду 95, 50 и 80%, соответственно. Установлено, что, по сравнению с серебром – промышленным катализатором дегидрирования метанола на наноразмерном Cu(КХТ), начало процесса смещено в сторону более низких температур.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 14.

Ранее нами было изучено окисление CH_3OH на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ разной пористости [1,2], CuO/SiO_2 [3], а также на ряде катализаторов на основе оксида меди [4]. Установлено, что пористость и удельная поверхность катализаторов определяют направление процесса окисления метанола [1,2]. Нанесение CuO на SiO_2 разной пористости с применением ультразвукового воздействия (УЗВ) в ходе приготовления катализатора [3] сделало возможным получение устойчивого и активного катализатора превращения метанола. УЗВ способствовало как уменьшению размера частиц, так и более равномерному распределению по поверхности SiO_2 активной фазы CuO и образованию новой Cu-содержащей фазы. В работе [4] показано, что в

процессе глубокого окисления метанола активность медьсодержащих катализаторов сильно зависела от способа приготовления и количества активной фазы. Ранее в работах [5,6] нами было установлено, что наноморфный и нанокристаллический молибдены, полученные квантово-химической технологией (КХТ) восстановления оксида молибдена, являются активными катализаторами дегидрирования циклогексана, что было объяснено большей поверхностной плотностью дефектов или активных центров наноразмерных материалов. Квантово-химическая технология является развитием плазмохимической технологии [7] и отличается от нее тем, что основным компонентом в данной используемой плазме являются неравновесные колебательно-возбужденные гомоядерные молекулы водорода с возбуждением до 3-го квантового уровня. В отличие от известных плазмохимических процессов, в нашем случае процесс протекает практически при комнатной температуре [8-13]. Применение колебательно-возбужденных молекул водорода в неравновесных процессах восстановления оксидов различных металлов, протекающих при температурах, близких к комнатной, приводит к образованию нового фазового состояния – аморфного.

С учетом полученных ранее результатов исследования каталитической активности систем, полученных на основе аморфных порошков Cu, Mo и Fe в процессе дегидрирования метанола, и установление влияния размера частиц CuO на ее каталитическую активность в процессе глубокого окисления метанола представляются обоснованными и являются целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Процессы дегидрирования и глубокого окисления метанола изучались на проточной установке, в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Анализ исходных веществ и конечных продуктов проводился хроматографическим методом. Диоксид углерода, формальдегид, вода, метанол анализировались на колонке 3 м x 3 мм, заполненной паропакетом N, температура колонки 393 К, газ-носитель – He, скорость потока – 60 см³/мин, детектор – катарометр. Анализ H₂ проводился на колонке 5 м x 3 мм, заполненной Linde 5 Å, газ-носитель – Ar, скорость потока – 40 см³/мин, температура колонки 353 К, анализ гексана – на 1,5 м колонке с динонилфталатом (20) на хромосорбе Р. Для оценки состояния поверхности использовали рентгенофазовый анализ “ДРОН-3”, трансмиссионный электронный микроскоп “ТЭСЛА BS-500” при ускоряющем напряжении 90 кВ и электронный парамагнитный резонанс – ЭПР “Varian-E 104A”. Синтез наноразмерных аморфных порошков Me(КХТ) был реализован в специальном кварцевом реакторе [11,12]. Полученные порошки очень активны, поэтому их сразу после синтеза, без доступа воздуха, помещали в очищенный и осушенный натрием гексан, либо откачивали и хранили в вакууме в запаянной ампуле. С целью получения катализаторов с развитой поверхностью заданные количества Cu(ком.), Mo(ком.), Fe(ком.), Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ) в гексане заливались на предварительно прокаленный при 673 К γ -Al₂O₃ (размер гранул 2 мм, удельная поверхность 60 м²/г, радиус пор 370 Å), после чего перемешивались и встряхивались в течение 6 ч при комнатной температуре для равномерного распределения активной фазы по поверхности носителя. Перед началом опытов по превра-

щению паров метанола гексан удалялся потоком водорода, что контролировалось хроматографически. Для дегидрирования метанола использовали коммерческие порошки Cu, Mo и Fe с размером частиц около 10 *мкм*, а также Cu(KХТ), Mo(KХТ), Fe(KХТ)-наноразмерные аморфные порошки, полученные восстановлением соответствующих наноксидов. Для глубокого окисления метанола использовали коммерческий CuO(ч.д.а.) с размером частиц 10-20 *мкм* и CuO с размером зерен 16-32 *нм* фирма "Nanophase Technologies Corporation". Удельная поверхность последней колеблется в пределах от 30 до 60 *м²/г*. Порошки таблетировались, разламывались и вводились в реактор.

Исследования на трансмиссионном электронном микроскопе порошка Cu(KХТ), полученного КХТ восстановлением CuO, показали наличие совершенного диффузного гало, типичного для аморфных материалов (рис. 1). Подобные картины были получены и в случае КХТ восстановления Fe₂O₃ и MoO₃ [11]. Размер частиц полученных порошков был в пределах 15-20 *нм*.

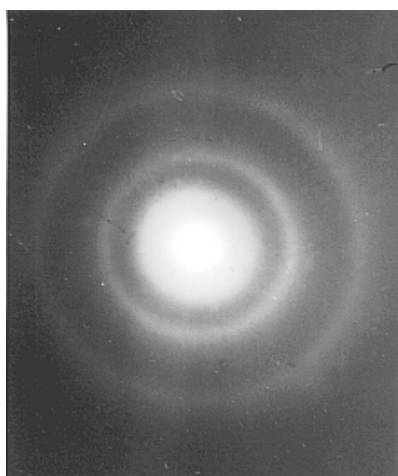


Рис. 1. Электронно-дифракционное изображение Cu-нанокристаллического, полученного КХТ.

На рис. 2 представлены рентгенограммы, иллюстрирующие изменение структуры исходного наноразмерного CuO(a) в процессе КХТ восстановления (рис. 2b). Как видно из рисунка, восстановленный порошок имеет рентгенограмму, характерную для рентгеноаморфных веществ, с большим фоном при малых углах отражения и размытыми пиками малой интенсивности.

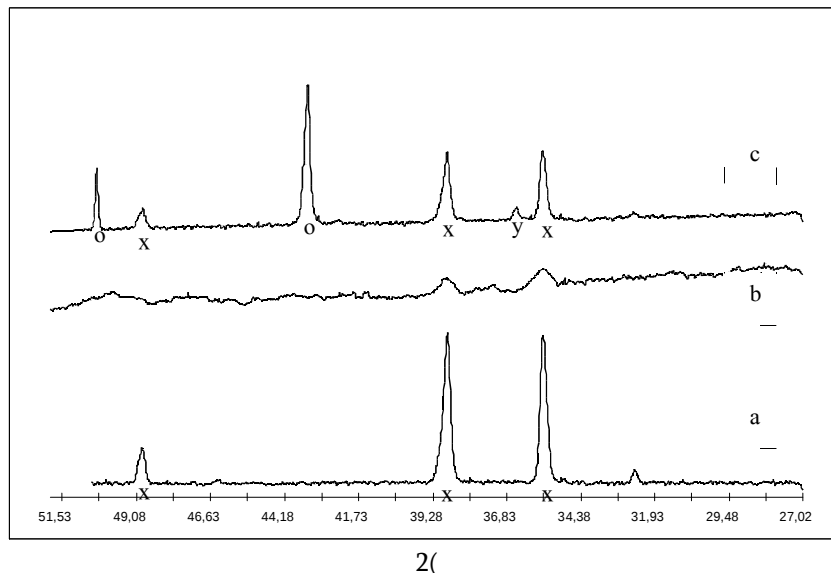


Рис. 2. Рентгенограмма исходного CuO – (a), Cu (КХТ)-наноаморфного (b), Cu(КХТ) после реакции – нанокристаллический (c): x – CuO; o – Cu; y – Cu₂O.

Полученные результаты и обсуждение

Известно, что превращение метанола в формальдегид и водород [14] на металлических катализаторах, таких, как медь, серебро, протекает в присутствии малых количеств кислорода. Поэтому процесс дегидрирования CH₃OH изучался в проточном реакторе при давлении 680 Торр, составе смеси 1 об.% CH₃OH в гелии, содержащем около 0,1 об.% O₂, в температурном интервале 373–623 K и скорости потока гелия 45 см³/мин на Cu(ком.), Mo(ком.), Fe(ком.), Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ). Чтобы исключить контакт с воздухом, одинаковые количества последних весом около 0,01 г вместе с гексаном прибавлялись к заранее осушенному 0,5 г γ -Al₂O₃ и все это взбалтывалось (механическое нанесение). Перед началом экспериментов гексан удалялся потоком водорода при температуре от комнатной до 523 K. Затем при этой температуре все катализаторы были обработаны в потоке H₂ в течение 2 ч, что не сказывалось на размере частиц, в то же время обеспечивало получение воспроизводимой каталитической поверхности. Предварительными экспериментами было показано, что на носителе γ -Al₂O₃ после удаления гексана превращение CH₃OH не наблюдается вплоть до T=513 K, а при 533K составляет 20%. В продуктах обнаруживаются CO₂ и H₂, формальдегид не обнаружен.

На $\text{Cu(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращение CH_3OH начинается с 503 и 493 K , соответственно, а на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ температура начала реакции снижается соответственно до 460 и 473 K . Процесс дегидрирования метанола в изученном температурном интервале на коммерческом кристаллическом Fe практически не протекал.

На катализаторах, полученных КХТ, не только снижается температура начала реакции, но и увеличивается конверсия CH_3OH в CH_2O , достигая при 533 K на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 85%, $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 80% и $\text{Fe(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 75%, с 95, 50 и 80% селективностью в формальдегид. В продуктах в этих условиях также обнаруживаются H_2 , CO_2 и H_2O . Данные по дегидрированию метанола на медных, железных и молибденовых катализаторах приведены в таблице.

Таблица

Дегидрирование метанола на медных, железных и молибденовых катализаторах, содержащих 0,01 г Cu, Fe, Mo на 0,5 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при $T = 533 K$

Катализатор	Размер частиц	Конверсия CH_3OH , %	Селективность CH_2O , %
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гранулы 2 мм	20	–
$\text{Cu(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	30	15
$\text{Mo(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	25	30
$\text{Fe(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	–	–
$\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	85	95
$\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	80	50
$\text{Fe(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	75	80

Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы для образца $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции дегидрирования метанола при 533 K показали появление кристаллических фаз Cu , Cu_2O и CuO (рис. 2в) с размером частиц $\sim 20\text{-}30\text{ нм}$. РФА катализатора Fe(KXT) после реакции показал наличие фаз Fe -кристаллической, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . ТЭМ исследования обнаружили нанокристаллы железа ($\sim 25\text{ нм}$) и агломераты кристаллических оксидов. В случае $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, РФА и ЭПР исследования катализатора после реакции показали наличие смешанных фаз оксидов молибдена, что, по-видимому, и объясняет относительно низкую селективность его по CH_2O и высокое содержание в продуктах CO_2 и H_2O . Последнее предположение было подтверждено дополнительными экспериментами, в которых в качестве активной фазы использовалась смесь MoO_2 и MoO_3 .

Как известно [14], глубина протекания реакции при 700 K на серебре составляет 70%, а выход CH_2O составляет 95%. В наших исследованиях на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ конверсия CH_3OH – 85%, с селективностью в CH_2O около 95% достигается при температуре на ~ 200 градусов ниже, чем на серебре. До 460 K снижается температура начала реакции.

Глубокое окисление метанола на катализаторах CuO (ком) и CuO (нано) проводилось при атмосферном давлении, для смеси 1,5 об. % CH_3OH в воздухе, в температурном интервале 375-623 K . Скорость потока – 480 $\text{см}^3/\text{мин}$; что соответствовало максимальной конверсии CH_3OH на CuO (ком.) [3]. На CuO(ком) реакция начинается с 453 K . Максимальное превраще-

ние достигается при 600 K – конверсия CH_3OH – 70%. Катализатор CuO (нано) значительно активнее CuO (ком.). Реакция начинается при более низкой температуре – 433K. При 600 K конверсия достигает 80%. Селективность по CO_2 в обоих случаях 100%. В ходе реакции у обоих катализаторов со временем происходит уменьшение каталитической активности, причем на CuO (нано) быстрее. На обычном CuO конверсия CH_3OH через 6 ч – 40%, а на CuO нанофазном через 2 ч – 40%. ЭПР исследования при комнатной температуре образцов CuO обычного и нанофазного показали, что для одинаковых навесок CuO нанофазный (60 *относ. ед.*) содержит примерно в 5 раз больше ионов Cu^{2+} , чем CuO обычный (12 *относ. ед.*). В процессе реакции глубокого окисления метанола на нано- CuO и CuO обычном происходит уменьшение числа парамагнитных ионов Cu^{2+} , из-за чего уменьшается каталитическая активность. РФА исследования на отработанном катализаторе показывают как наличие CuO , так и появление фазы Cu_2O на обоих катализаторах. При этом на нано- CuO количество Cu_2O фазы больше, что свидетельствует о более глубоком восстановлении нано- CuO метанолом, даже в избытке кислорода. Другая причина падения активности связана с отравлением активных центров катализатора продуктами уплотнения [4].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования катализаторов, полученных на основе наноразмерных аморфных порошков Cu , Mo и Fe в процессе дегидрирования метанола: растет конверсия CH_3OH , селективность по CH_2O и понижается температура начала реакции. В реакции глубокого окисления метанола наноразмерный CuO активнее обычного.

**ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԶԱՓԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՐՖ ՎԻՃԱԿԻ ԱՋՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ**

**Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ,
Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Թ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ**

Նանոչափ ամորֆ Cu, Mo, Fe պարունակող նյութերը ստացվել են քվանտաքիմիական տեխնոլոգիայով (p.p.տ) սենյակային ջերմաստիճանում տատանողական - զրգոված ջրածնի մոլեկուլներով ոչ հավասարակշռային պայմաններում մետաղների օքսիդների վերականգմամբ: Կոմերցիոն և նանոչափ ամորֆ մետաղների կատալիտիկ ակտիվության համեմատական հետազոտումը կատարվել է մեթանոլի փոխարկման պրոցեսում, 373 – 623K ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրվել, որ կատալիզատորների առկայությամբ, որոնք ստացվել են քվանտաքիմիական տեխնոլոգիայով, Cu(p.p.տ), Mo(p.p.տ) և Fe(p.p.տ) մեթանոլի կոնվերսիան 553 K ջերմաստիճանում հասել է 85, 80 և 75% - ի, իսկ արդյունավետությունը ըստ ֆորմալդեհիդի համապատասխանաբար կազմել է 95, 50 և 80%: Կոմերցիոն Cu և Mo կատալիզատորների առկայությամբ մեթանոլի կոնվերսիան և արդյունավետությունը զգալիորեն փոքր է: Հաստատված է, որ մեթանոլի խորը օքսիդացման պրոցեսում նանոչափ CuO զգալիորեն ակտիվ է, քան CuO կոմերցիոնը:

**THE INFLUENCE OF THE AMORPHISM AND SIZE OF THE CATALYSTS PARTICLES
ON THE TRANSFORMATION OF METHANOL**

**R. R. GRIGORYAN, L. A. VARTIKYAN, T. A. GARIBYAN,
S. L. GRIGORYAN and R. T. MALKHASYAN**

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P.Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: tamara@ichph.sci.am
CJSC “Nanoamorf Technology”
3/1 Tevosyan str., Yerevan, 0076, Armenia
E – mail: malkhas@aua.am

Nanosized amorphous metal (Cu, Mo, Fe)-containing materials were obtained using the Quantum-Chemical Technology (QCT) reducing metals oxides under nonequilibrium conditions at room temperature with vibrationally excited hydrogen molecules. A comparative analysis of the commercial and nanosized amorphous Me(Cu,Mo,Fe)-QCT was carried out in the process of transforming methanol vapors in the temperature interval of 373-623K. It is shown that on the catalysts, which are obtained on the basis of nanosized amorphous Cu(QCT), Mo(QCT) and Fe(QCT), the conversion of methanol reached 85, 80 and 75% with the selectivity on formaldehyde – 90, 50 and 80% respectively, at temperature of 533 K. On the Cu and Mo commercials the conversion and selectivity are considerably lower. It is determined that nanosized CuO is noticeably more active than CuO commercial in the deep transformation of methanol.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г. // Кинетика и катализ, 1991, т. 32, №4, с. 902.
- [2] Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. // Химическая физика, 1991, т.10, №2, с. 227.
- [3] Гарибян Т.А., Мурадян А.А. Григорян Р.Р., Манукян Т.А. // Кинетика и катализ, 1993, т.34, №4, с.742.
- [4] Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.110.
- [5] Гарибян Т.А., Малхасян Р.Т., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Минасян В.Т., Григорян С.Л. // Тезисы конференции «Химическая наука Армении на пороге XXI века». Армения, 2000, с.24.
- [6] Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L., Gharibyan T.A., Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Grigoryan R.R. // MRS, Boston, 2000, Abstract.-NH 2.3, p. 625.
- [7] Плазмохимические процессы. М., Наука, 1979, 220 с.
- [8] Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K. // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №10, p.1409.
- [9] Малхасян Р.Т., Мовсесян Г.Л., Потапов В.К. // Химия высоких энергий, 1992, т. 26, №1, с. 3.
- [10] Малхасян Р.Т., Мовсесян Г.Л. // Приборы и техника эксперимента, 1991, №4, с.127.
- [11] Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Вартикян Л.А., Малхасян Р.Т., Григорян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №1-2, с. 41.
- [12] Малхасян Р.Т., Агабабян Э.В., Караханян Р.К. // Химическая физика, 1999, т.15, №10, с. 8.
- [13] Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L., Gharibyan T.A. Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Grigoryan R.R. // Conversion Potential of Armenia and ISTC Programs, Intern.Seminar 2000, Yerevan, October, p.263.
- [14] Катализ в промышленности. М., Мир, 1986, т.2, 290 с.