

На правах рукописи

КНЯЗЕВА АННА АЛЕКСЕЕВНА

ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ C₂ – C₄ НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Томск - 2004

Работа выполнена в Томском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук
Водянкина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мамаев Анатолий Иванович
кандидат химических наук, доцент
Курзина Ирина Александровна

Ведущая организация: Омский филиал Института катализа СО РАН г. Омск

Защита состоится “26” февраля 2004 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент

Ю.Г. Слижов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Медьсодержащие системы широко используются в качестве катализаторов различных химических процессов: окисления пропилена в акролеин, конверсии оксида углерода водяным паром, окисления этиленгликоля в глиоксаль, синтеза метанола, метилформиата, а также глубокого окисления углеводородов и др. Анализ литературы показал, что в качестве катализаторов синтеза альдегидов/кетонов парциальным окислением C_2 - C_4 спиртов медные системы практически не изучены. Однако в процессе парциального окисления метанола в формальдегид наряду с серебром используются медные катализаторы. Поэтому исследования в этой области являются *актуальными* в научном и практическом отношении.

В отличие от других металлов IV группы периодической системы (Ag и Au), медьсодержащие системы активно взаимодействуют с окислительно-восстановительной реакционной средой, вследствие чего катализатор может резко изменять свои первоначальные каталитические свойства. Под действием кислородсодержащих реакционных сред параллельно с основным процессом синтеза карбонильных соединений на поверхности меди протекают процессы образования *оксидов* и *продуктов углеотложения* (ПУ). Однако в литературе отсутствуют данные, позволяющие прогнозировать поведение медных катализаторов в условиях парциального окисления спиртов.

В связи с этим представляется *актуальным* изучение характера каталитических процессов и параллельно протекающих фазовых превращений и формирования углеродсодержащих продуктов на поверхности меди под воздействием окислительно-восстановительной реакционной среды для целенаправленного регулирования каталитических свойств медьсодержащих систем.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении факторов, определяющих активность медных катализаторов в процессах парциального окисления спиртов C_2 – C_4 на основании комплексного изучения каталитической активности, процессов углеотложения и фазовых превращений медных систем под воздействием окислительно-восстановительной реакционной среды.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- изучить закономерности процессов парциального окисления и углеотложения при синтезе карбонильных соединений на медном катализаторе;
- выявить роль оксидов меди (I, II) и продуктов углеотложения в процессах превращения спиртов C_2 – C_4 на поверхности катализатора;
- разработать высокоэффективный медный катализатор синтеза ацетальдегида;
- детализировать процессы, протекающие на поверхности медных систем, под действием фосфорсодержащего промотора и реакционной среды.

Научная новизна. Впервые в сопоставимых условиях изучены закономерности парциального окисления спиртов C_2 – C_4 на массивном медном катализаторе. Установлен общий характер реализующихся превращений. Показано, что с ростом

длины и разветвленности углеводородной цепи в молекуле спирта селективность образования карбонильных соединений уменьшается.

На основании изучения углеотложения на поверхности меди выявлена взаимосвязь между природой окисляемого спирта и содержанием продуктов углеотложения (ПУ). Показана положительная роль ПУ, формирующихся в условиях кислородсодержащей реакционной среды, в процессах парциального окисления спиртов.

Впервые разделены процессы образования оксидов и углеродсодержащих продуктов, протекающие на поверхности медных систем под воздействием окислительно-восстановительной реакционной среды. Механизм образования активной поверхности катализатора в реакции заключается в формировании высокодисперсного состояния меди, стабилизированного углеродсодержащими продуктами.

Методом температурно-программируемой реакции определены оптимальные условия преадсорбции кислорода на поверхности меди при получении карбонильных соединений. Показано, что формирование карбонильных соединений реализуются по двум параллельным маршрутам: дегидрирования и окисления на границе раздела между восстановленными и окисленными участками поверхности меди.

Впервые изучено состояние фосфорсодержащего промотора на поверхности массивного медного образца до и после каталитического процесса. Показано, что под действием реакционной среды в слое промотора появляются частицы восстановленной меди, стабилизированные матрицей фосфатной соли. Введение промотирующей добавки фосфора на поверхность меди позволяет на 15 – 20 %мас. повысить селективность процесса парциального окисления этанола.

Практическая значимость работы. Разработан новый эффективный медный катализатор парциального окисления этанола путем промотирования поверхности меди фосфорсодержащими соединениями. Результаты по влиянию окислительных и восстановительных агентов реакционной смеси на состояние поверхности медного катализатора могут быть использованы для прогнозирования поведения медьсодержащих систем в различных физико-химических процессах.

Положения, выносимые на защиту:

1. участие Cu_2O наряду с адсорбированными формами кислорода в превращениях спиртов $C_2 - C_4$ на поверхности медного катализатора;
2. стабилизирующая роль продуктов углеотложения, сформированных под действием кислородсодержащей реакционной среды, в образовании высокодисперсного состояния поверхности меди;
3. способ получения высокоэффективного фосфорпромотированного медного катализатора;
4. участие фосфорсодержащего промотора в формировании активной поверхности меди.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 6 Всероссийском Симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов» (Москва, 2000), XXXVIII, XXXX Международных научно-студенческих конференциях «Студент и НТП» (Новосибирск, 2000, 2002), Международной научной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2001), Международном конгрессе «Instrumental Methods of Analysis. Modern Trends and Application» (Греция, 2001), Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2003), Russian-American Seminar «Advances in the Understanding and Application of Catalysts», (Moscow, Russia, 2003), 3rd Asia-Pacific Congress on catalysis (Dalian, China, 2003).

Работа выполнялась в соответствии с НП МО РФ (код 015) «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (код проекта 015.05.01.008); Федеральной Программой Министерства образования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных наук (грант № E02-5.0-340, номер гос. регистрации 01200310309); ФЦП МО РФ «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы» по направлениям 1.2 и 2.9 (грант № Я0020), в рамках финансирования исследований для поддержки молодых ученых – докторов наук по гранту Президента РФ № МД-243.2003.03.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 2 статьи и 9 материалов конференций и тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 109 наименований; содержит 37 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методика эксперимента

В работе использованы поликристаллический и ячеистый медные катализаторы, приготовленные*, соответственно, электролизом из расплава солей и электролитическим осаждением из раствора нитрата меди на полиуретановую губку с последующим отжигом и восстановлением в водородно-гелиевой смеси при 1150 К.

Определение активности и селективности медного катализатора проводились проточным методом с хроматографическим анализом продуктов. Закономерности углеотложения и влияния состава реакционной смеси на образование оксидных структур на поверхности медьсодержащих систем изучены на проточной

* Образцы катализаторов были получены к.х.н. Макаровым А.Н (РИТЦ, г. Пермь); к.х.н., с.н.с. Розановым И.Г. (ИВЭХ УрО РАН, г. Екатеринбург)

каталитической установке с весами Мак-Бена, позволяющей количественно определять изменение массы исследуемого образца в условиях катализа.

Для детализации механизма превращения исследуемых спиртов на предварительно окисленной поверхности Cu катализатора использован метод температурно-программированной реакции (ТПР). Адсорбция кислорода на поверхности Cu катализатора проводилась при температурах: 423, 523 и 623 К; последующая адсорбция спиртов – при 423 К. Для изучения фазового состава поверхности медных образцов, обработанных реакционными средами различного состава, использован метод вольтамперометрии.

Для исследования состояния фосфорсодержащего промотора на поверхности меди использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО)*.

Исследование активности медного катализатора в процессах парциального окисления спиртов C₂ – C₄

Проведено изучение процесса окисления одноатомных спиртов C₂ – C₄ в карбонильные соединения на образце ячеистого медного катализатора при варьировании условий процесса: температуры в диапазоне 773÷873 К и мольного соотношения O₂/спирт в интервале 0,0÷0,6.

Показано, что закономерности парциального окисления спиртов C₂-C₄ на медном катализаторе носят близкий характер. С ростом температуры и содержания кислорода в реакционной смеси конверсия спиртов возрастает. Выходы карбонильных соединений проходят через максимум, который с ростом длины и разветвленности углеводородной цепи в молекуле спирта сдвигается в сторону больших значений температуры и мольного соотношения O₂/спирт.

Согласно проведенным исследованиям спирты можно расположить в ряд по уменьшению селективности образования карбонильных соединений:



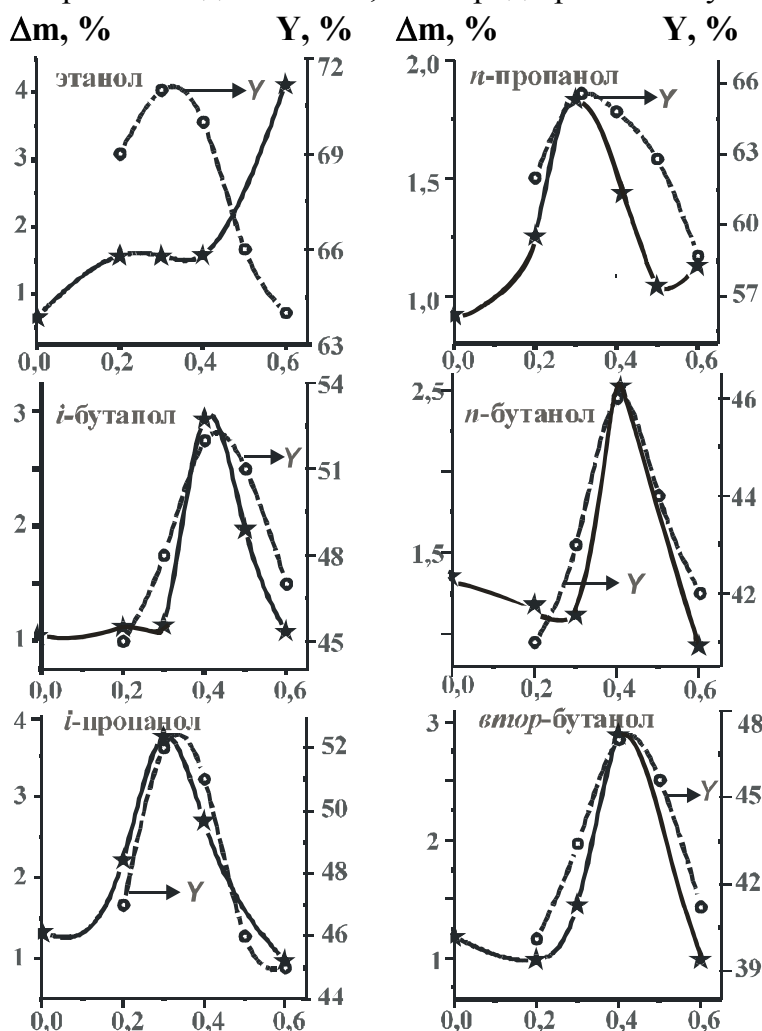
С ростом длины углеводородного скелета спирта процессы деструкции (разрыв C–C связи) протекают интенсивнее, поэтому селективность окисления бутанолов заметно ниже среди исследуемого ряда спиртов. Так, выход ацетальдегида в оптимальных условиях ведения процесса (T = 810 К; O₂/спирт = 0,35) составляет 72 %мас, а н-бутанала (T = 840 К; O₂/спирт = 0,45) – 46 %мас. Повышение температуры и содержания кислорода в реакционной смеси выше оптимального значения приводит к ускорению процессов глубокого окисления до CO₂ всех исследуемых спиртов.

* Изучение морфологии и химического состава образцов медных катализаторов проведено при участии к.х.н., с.н.с. Саланова А.Н., д.х.н., в.н.с. Стоянова Е.С., к.х.н., н.с. Чесалова Ю.А. и к.х.н., с.н.с. Одеговой Г.В. (Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск).

Процессы углеотложения и образования оксидов на поверхности меди при парциальном окислении спиртов C₂ – C₄

Под действием реакционной среды, содержащей как окислитель (кислород), так и восстановители (спирты, карбонильные соединения, водород), на поверхности медных катализаторов наряду с углеотложением наблюдается образование оксидных структур. В настоящем разделе работы изучено изменение состояния поверхности меди под действием температуры и содержания кислорода в реакционной смеси.

На Рис. 1 показано, что при малом содержании кислорода в реакционной смеси (O₂/спирт = 0,0÷0,2) выходы карбонильных соединений низки, т.к. восстановленная поверхность медного катализатора быстро дезактивируется продуктами углеотложения. Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси приводит к росту как концентрации ПУ, так и выходов целевых продуктов для всех исследуемых спиртов. Следовательно, кислород принимает участие не только в основном процессе,



Мольное соотношение O₂/спирт

Рис. 1. Влияние содержания кислорода в реакционной смеси на изменение массы катализатора (Δm) и выход карбонильных соединений (Y) при парциальном окислении спиртов. Условия экспериментов: $T = 813\text{ K}$; $C(\text{спирта}) = 99\% \text{ мас.}$; $N_2/\text{спирт} = 7.0$

но и в образовании ПУ на окисленной поверхности меди. Дальнейшее увеличение содержания кислорода в реакционной смеси (O₂/спирт > 0.4) приводит одновременно к снижению количества формирующихся углеродсодержащих продуктов и выхода карбонильных соединений, что связано с преобладанием процесса окисления поверхности меди (Рис.1).

С ростом молекулярной массы спирта максимальное количество образующихся на меди ПУ возрастает: при окислении этанола концентрация ПУ не превышает 0,76 %мас; наибольшее содержание ПУ наблюдается при окислении изопропилового спирта – 3,8 %мас. В отношении процесса углеотложения активность спиртов с разветвленной УГВ цепью выше, чем спиртов нормального строения. Данный факт связан с большей склонностью вторичных

спиртов к реакциям дегидратации с образованием непредельных соединений, которые, наряду с молекулами кетонов и спиртов, способны принимать участие в процессе формирования углеродсодержащих продуктов.

Иная картина наблюдается при изучении влияния температуры на изменение состояния медного катализатора под действием реакционной смеси, содержащей оптимальное количество кислорода для процессов парциального окисления спиртов. Повышение температуры ведет к увеличению массы медного катализатора в ходе каталитического процесса. Однако, изменение массы образцов с ростом температуры обусловлено протеканием конкурирующих процессов – образования ПУ и оксидных структур. По данным химического анализа, проведенного путем обработки катализатора раствором HCl с последующим взвешиванием, на поверхности катализатора, обработанного реакционной смесью состава $O_2/C_2H_5OH/N_2 = 0.3/1.0/4.0$ при $T = 813 K$, доля образующихся оксидов меди составляет 0,42 по отношению к общему изменению массы катализатора, в то время как доля ПУ составляет 0,58.

Увеличение температуры обработки реакционной смесью того же состава до 873 K приводит к изменению соотношения оксиды меди / ПУ до 0,7/0,3 на поверхности образца. Следовательно, с ростом температуры скорость окисления поверхности меди значительно выше скорости образования ПУ, что оказывает существенное влияние на селективность образования карбонильных соединений. Как показано в предыдущем разделе с ростом температуры выше оптимального значения увеличивается доля процессов глубокого окисления спиртов до CO_2 .

Таким образом, установлена взаимосвязь между условиями реализации парциального окисления спиртов C_2-C_4 и состоянием поверхности медного катализатора, которое определяется соотношением процессов формирования продуктов углеотложения и образования оксидных структур.

Исследование фазовых переходов в системе $Cu^0 \leftrightarrow Cu_2O \leftrightarrow CuO$ под действием окислительно-восстановительной реакционной среды

Изучение воздействия реакционной среды на изменение состояния медных систем, проведенное в изотермических условиях ведения процессов парциального окисления спиртов, показало сложный характер протекающих превращений. Для детализации механизма формирования активной поверхности меди под действием реакционной смеси, обладающей как окислительными, так и восстановительными свойствами, проведен цикл исследований состояния модельных медьсодержащих систем в условиях линейного изменения температуры в процессе парциального окисления метанола. Эксперименты проводились в неизотермическом режиме при линейном нагреве исследуемого образца от 293 до 873 K (скорость нагрева 2 K/мин) в потоке реакционной смеси $O_2/CH_3OH/N_2$ различного состава. В качестве основного объекта исследования использован Cu_2O , а также Cu^0 и CuO , полученные восстановлением и окислением оксида меди (I), соответственно.

На Рис.2 показано, что воздействие эквимольной реакционной среды ($O_2/CH_3OH/N_2=1,0:1,0:4,0$) на CuO приводит к восстановлению образца до Cu^0 (кривая А), тогда как в случае обработки Cu_2O в таких же условиях не наблюдается полного восстановления образца до металлического состояния, т.к. потеря массы не превышает 3% (кривая Б). Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению 2-х скачков роста массы образца, первый из которых отвечает, вероятно, образованию смешанной системы Cu_xO_y , а второй, согласно РФА данным (Рис. 3), связан с формированием CuO на поверхности катализатора. По анализу продуктов превращения метанола в таких условиях видно, что преобладание оксидов на поверхности образца приводит к глубокому окислению метанола до CO_2 (Рис. 2, кривая Б).

Обработка Cu_2O реакционной смесью стехиометрического состава для парциального окисления спиртов в карбонильные соединения ($O_2/CH_3OH/N_2=0,5:1,0:4,0$) (Рис. 2, кривая В) ведет к формированию поверхности, в состав которой, в соответствии с РФА данными (Рис. 3), входят фазы Cu и Cu_2O .

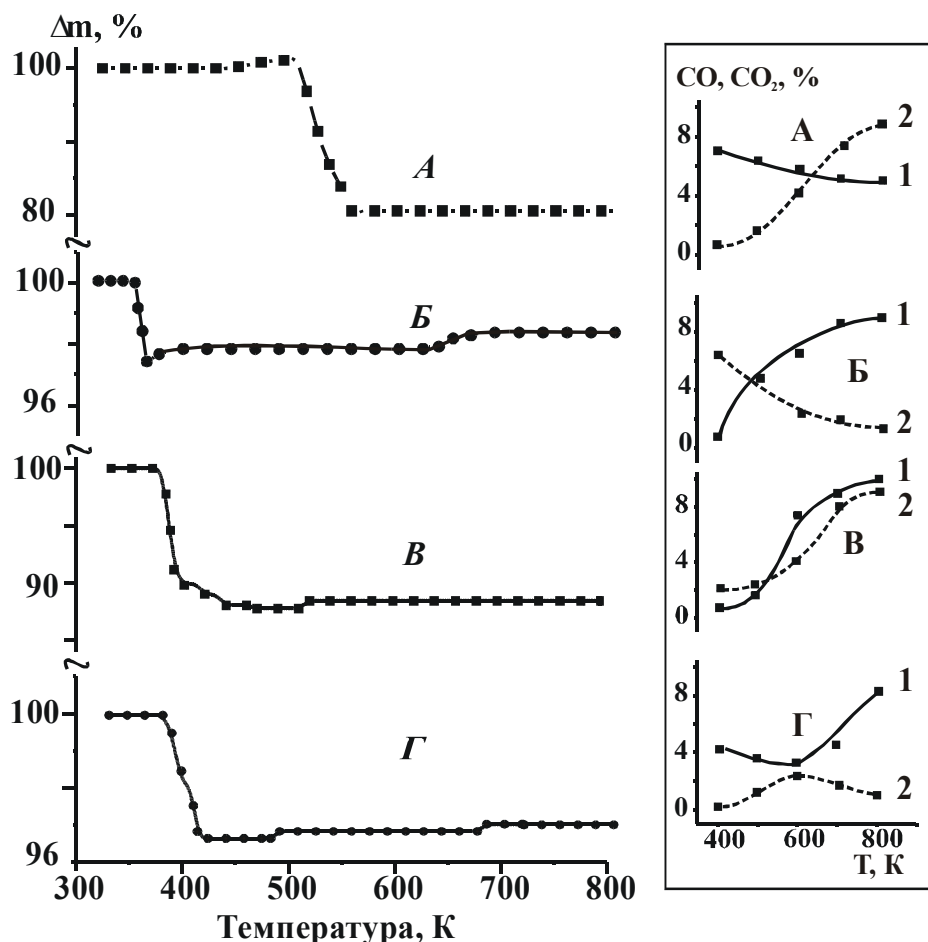


Рис. 2. Изменение состояния CuO (А) и Cu_2O (Б, В, Г) под воздействием реакционной смеси состава:
 (А, Б) $O_2/CH_3OH/N_2=1,0:1,0:4,0$; (В) $O_2/CH_3OH/N_2=0,5:1,0:4,0$;
 (Г) $O_2/CH_3OH/N_2=0,25:1,0:4,0$.
 Анализ продуктов: (1) выход CO_2 , (2) выход CO

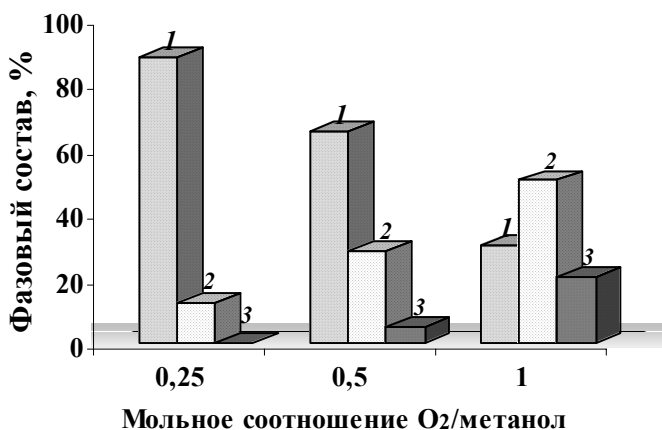


Рис. 3. Фазовый состав Cu образцов после обработки реакционной смесью при варьировании содержания O₂:
1- Cu; 2 - Cu₂O; 3 - CuO

Увеличение количества CO в отходящих газах в изученном диапазоне температур позволяет говорить о повышении доли превращения метанола в формальдегид.

При избытке восстановителя в реакционной смеси (O₂/CH₃OH/N₂= 0,25:1,0:4,0) в области температур 350–380 К протекает процесс восстановления Cu₂O до металлического состояния (Рис. 2, кривая Г). При дальнейшем повышении температуры восстановленная поверхность меди блокируется продуктами углеотложения, имеющими

структуру пленки. При этом выход CO падает, а CO₂ – возрастает, т.к. весь кислород реакционной среды расходуется на регенерацию поверхности образца (Рис. 2, кривая Г).

Из Рис. 4 видно, что взаимодействие Cu⁰ с реакционной средой стехиометрического состава отличается от результатов, представленных на Рис.2. На кривой изменения массы четко прослеживаются этапы окисления (390–420 К), последующего восстановления образца (460-480 К) и накопления ПУ (> 670 К) (Рис.3).

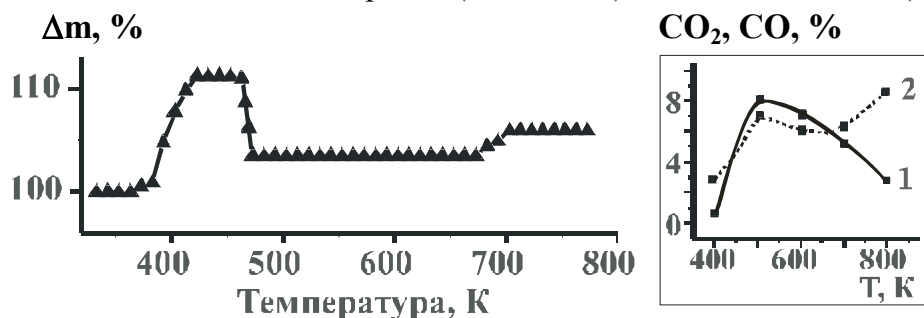


Рис. 4. Изменение состояния Cu под воздействием реакционной смеси состава O₂/CH₃OH/N₂= 0.5:1.0:4.0. Анализ продуктов:
(1) выход CO₂, (2) выход CO

Согласно приведенным данным, поведение медных катализаторов в процессах парциального окисления спиртов определяется содержанием кислорода в реакционной смеси. Недостаток кислорода в реакционной смеси приводит к дезактивации поверхности образца продуктами углеотложения, представляющими собой пленку, что подтверждается снижением выхода CO в отходящих газах при увеличении температуры от 773 до 823 К. Избыток кислорода в реакционной смеси приводит к окислению поверхности медного образца, и в системе преобладает процесс глубокого окисления метанола до CO₂.

Таким образом, оптимальный химический состав поверхности медного катализатора формируется под действием стехиометрической для парциального

окисления спиртов реакционной среды ($O_2/CH_3OH/N_2=0,5:1,0:4,0$). В этом случае фаза CuO практически не образуется и не участвует в процессах парциального окисления, а превращение спиртов в карбонильные соединения протекает на поверхности катализатора, находящейся в двух валентных состояниях: Cu (0) и Cu (I), т.е. на границе раздела между восстановленными и окисленными участками меди.

Методом РЭМ проведено изучение влияния реакционных сред различного состава на морфологию поверхности ячеистого медного катализатора, что позволило предложить следующие этапы развития структуры катализатора в процессах парциального окисления спиртов:

1. В начальный момент реакции под действием кислорода газовой фазы происходит окисление поверхности меди с образованием зародышей фазы Cu₂O (Рис. 5, фото А).

2. Укрупнение зародышей приводит к их слиянию с образованием окисленного слоя на поверхности катализатора. В результате диффузии атомов меди через оксидный слой в приповерхностной зоне меди формируется пористая структура, (Рис. 5, фото Б).

3. Зарождение и развитие продуктов углеотложения волокнистой структуры происходит в пористом приповерхностном слое. Рост и развитие ПУ сопровождается выносом кристаллитов Cu/Cu₂O на концах углеродсодержащих волокон (Рис. 5, фото В).

Вследствие многократно чередующихся стадий окисления-восстановления меди под действием кислорода и органических соединений, входящих в состав реакционной смеси, происходит редиспергирование поверхности катализатора. Формирование высокодисперсной структуры, стабилизированной углеродсодержащими продуктами, приводит к интенсификации процесса синтеза карбонильных соединений.

Исследование взаимодействия спиртов C₂-C₄ с поверхностью меди

Для детализации механизма процесса парциального окисления спиртов, а также влияния природы спирта на механизм образования карбонильных соединений в работе методом температурно-программируемой реакции (ТПР) и вольтамперометрического (ВА)* анализа исследовано взаимодействие одноатомных спиртов C₂ – C₄ с предварительно окисленной в различных условиях поверхностью медного катализатора. Преадасорбция кислорода на поверхности медного катализатора в ТПР экспериментах осуществлялась при трех температурах: 423, 523 и 623 К. Адсорбция спиртов проводилась при 423 К.

* Исследования проведены при участии к.х.н. Ляминой Г.В. (ПНИЛ ХРЗ ТГУ). В качестве фонового электролита использован композит на основе сополимера метилметакрилата и метакрилата калия, наполненный полиэтиленгликолем (ММА-МАКК-ПЭГ).

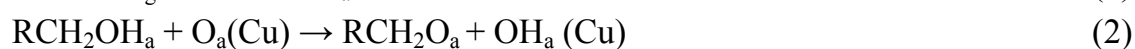
В Таблице 1 представлены экспериментальные данные изучения фазового состава поверхности образцов меди после обработки кислородом методом ВА анализа. Низкая температура преадсорбции кислорода (423 К) ведет к образованию на поверхности катализатора главным образом адсорбированного состояния кислорода, т.к. присутствие карбонатных структур подтверждает существование адсорбированных кислородных форм. Повышение $T_{\text{адс.}}(\text{O}_2)$ до 523 К приводит к частичному окислению поверхности образца с образованием фазы Cu_2O . С увеличением температуры обработки меди кислородом ($T_{\text{адс.}}(\text{O}_2) = 623 \text{ К}$) снижается доля неокисленной поверхности образца и, наряду с металлической медью, появляются оксиды меди (I) и (II).

Таким образом, температура преадсорбции кислорода определяет состояние поверхности медного катализатора и играет ключевую роль в направлениях превращения спиртов в продукты реакции.

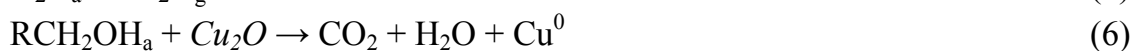
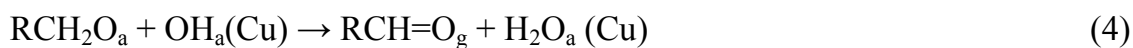
Методом температурно-программированной реакции показано, что для всех исследуемых спиртов с увеличением температуры преадсорбции кислорода наблюдается рост конверсии спирта, в то время как

изменение селективности по карбонильным соединениям носит экстремальный характер (Таблица 2). Образование диоксида углерода зависит от содержания оксидных структур на поверхности образца. Для селективного образования карбонильных соединений необходимо оптимальное содержание окисленных и восстановленных участков на поверхности меди.

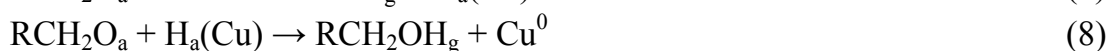
Принимая во внимание результаты работы Madix R.J. et al*, и данные, полученные в настоящей работе, можно представить схему превращений спиртов на поверхности медного катализатора следующим образом:



* Bowker M., Madix R.J. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu (110) // Surf. Sci. - 1982. - V.116. - P.549-572.



Появление воды в продуктах ТПР (Таблица 2) доказывает, что часть карбонильных соединений образуется по механизму парциального окисления (*реакции 1-5*). Одновременно протекает реакция дегидрирования адсорбированных *алкокси-*структур (RCH_2O_a) с образованием карбонильных соединений, подтверждением чего является появление спирта в продуктах реакции в высокотемпературной области десорбции (*стадии 7-8*).



Спирт образуется в результате рекомбинации адсорбированных промежуточных соединений *алкокси-/кето-* типа ($\text{RCH}_2\text{O}_a / \text{RR}'\text{CHO}_a$) и адсорбированных атомов водорода ($\text{H}_a(\text{Cu})$) на неокисленных участках поверхности меди (*стадия 8*).

ТПР спектры спиртов *нормального* строения имеют одну область десорбции целевого продукта, тогда как у спиртов с *разветвленным* УГВ скелетом две области десорбции карбонильных соединений (Таблица 2). Данный факт связан с большей устойчивостью промежуточных соединений *кето-*типа в отличие от *алкокси-*промежуточных структур. Поэтому при проведении исследований механизма превращения изо-пропанола, изо-бутанола и втор-бутанола в режиме ТПР удалось разделить 2 направления процесса – окисление и дегидрирование. Таким образом, в условиях преадсорбции кислорода при 523 К доля свободных участков поверхности катализатора достаточна для формирования центров, ответственных за селективное

Таблица 2.

Исследование взаимодействия спиртов C_2-C_4 с поверхностью меди методом ТПР.

Спирт	$T_{адс. (O_2)}, K$	T_{max} ТПР пиков, K	Хроматографический анализ продуктов десорбции
C_2H_5OH	423	508	H_2O ;
	523	508	H_2O , ФД, ацетальдегид , C_2H_5OH , CO_2 ;
	623	543	H_2O , ФД, ацетальдегид , C_2H_5OH , CO_2 ;
$n-C_3H_7OH$	423	548 683	H_2O , пропаналь ; $n-C_3H_7OH$, CO_2 ;
	523	548 683	H_2O , ФД, пропаналь ; $n-C_3H_7OH$, CO_2 ;
	623	568 703	H_2O , ФД, пропаналь ; $n-C_3H_7OH$, CO_2
$n-C_4H_9OH$	423	523 763	H_2O , ФД, <i>n</i>-бутаналь ; $n-C_4H_9OH$, CO_2 ;
	523	523 763	H_2O , ФД, <i>n</i>-бутаналь ; $n-C_4H_9OH$, CO_2 ;
	623	543 793	H_2O , ФД, <i>n</i>-бутаналь ; $n-C_4H_9OH$, CO_2 ;
$i-C_4H_9OH$	423	530 593	H_2O ; H_2O , <i>i</i>-бутаналь ;
	523	533 593 693	H_2O ; H_2O , ФД, <i>i</i>-бутаналь ; <i>i</i>-бутаналь , $i-C_4H_9OH$, CO_2 ;
	623	523 573 663	H_2O ; H_2O , ФД, <i>i</i>-бутаналь ; <i>i</i>-бутаналь , $i-C_4H_9OH$, CO_2 ;
$i-C_3H_7OH$	423	483 538	H_2O ; H_2O , ацетон ;
	523	573 653	H_2O , ацетон ; ацетон , $i-C_3H_7OH$, CO_2 ;
	623	573 723	H_2O , ацетон ; ацетон , $i-C_3H_7OH$, CO_2 ;
втор- C_4H_9OH	423	543 683	H_2O ; H_2O , метилэтилкетон ;
	523	583 763	H_2O , метилэтилкетон ; метилэтилкетон , втор-C_4H_9OH , CO_2 ;
	623	583 763	H_2O , метилэтилкетон ; метилэтилкетон , втор-C_4H_9OH , CO_2 ;

превращение спиртов в карбонильные соединения. Сопоставление характера протекающих процессов на предварительно окисленной поверхности меди показало, что роль оксидов меди заключается в глубоком окислении спиртов до CO_2 .

Окисление спиртов на промотированных соединениями фосфора медных катализаторах

В предыдущих разделах работы была определена роль оксидов и продуктов углеотложения в превращениях спиртов на поверхности медного катализатора. Показано, что варьирование состава реакционной среды и температурного режима приводит к резкому снижению выхода целевых продуктов (Рис. 6, кр. 4). Для увеличения стабильности и эффективности работы медных систем разработан способ промотирования поверхности меди фосфорсодержащими соединениями.

Исследовано влияние температуры процесса и мольного соотношения O_2 /спирт на активность Cu/P катализатора при окислении этанола и этиленгликоля (Рис. 6). Показано, что на фосфорсодержащем образце конверсия спиртов (X) и выход альдегидов (Y) выше на 10-12 %мас. для диола и на 15-20 %мас. для этанола. При этом содержание диоксида и монооксида углерода на промотированном катализаторе ниже на 5 – 7 %мас. и 10 – 15 %мас. для этанола и этиленгликоля, соответственно. При окислении этилового спирта на Cu/P образце наблюдается сдвиг максимума выхода ацетальдегида в сторону большего содержания кислорода в реакционной смеси по сравнению с непромотированным катализатором (Рис. 6, кр. 2,4). Оптимальное

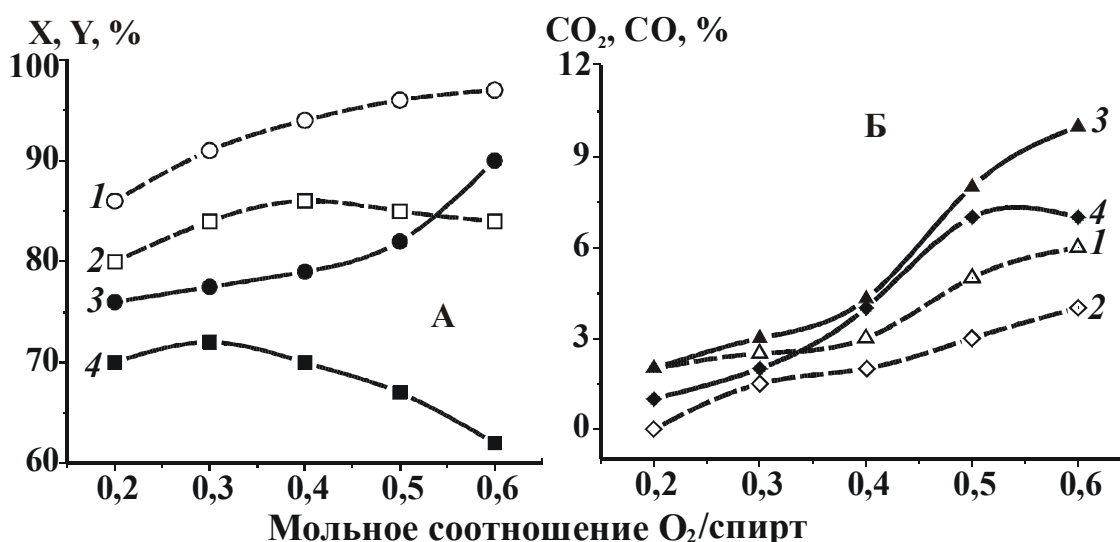


Рис. 6. Влияние соотношения O_2/C_2H_5OH на (А) конверсию этанола (1, 3), выходы ацетальдегида (2, 4); (Б) CO_2 (1, 3) и CO (2, 4) на промотированном (1, 2) и непромотированном (3, 4) медных катализаторах.

Условия экспериментов: $T = 813 K$, $N_2/спирт = 4.0$

соотношение O_2/C_2H_5OH для промотированного катализатора достигается при большем парциальном давлении кислорода в реакционной смеси (O_2 /спирт составляет 0.42 по сравнению с 0.3 для непромотированного образца), что связано с изменением характера взаимодействия кислорода с поверхностью меди в присутствии соединений фосфора. Показано, что соотношение параллельно реализующихся превращений спирта изменяется: снижается доля процессов глубокого окисления, одновременно, увеличивается селективное превращение спирта в карбонильные соединения.

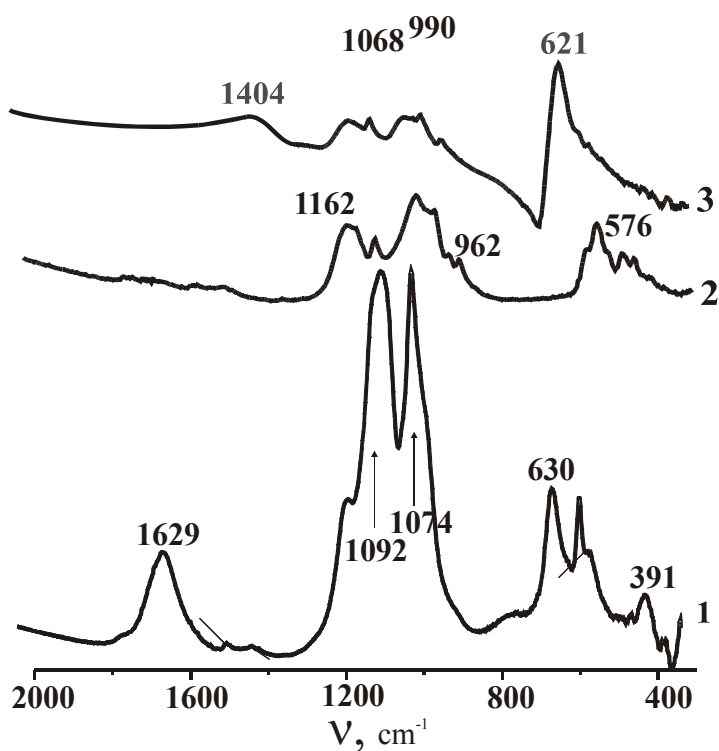


Рис. 8. ИК спектры Cu/P катализатора: 1 – высушенного при 298 К; 2 – прокаленного в токе N_2 при 873 К; 3 – обработанного в среде состава $O_2/C_2H_5OH/N_2 = 0.6/1.0/4.0$

координации, что подтверждает образование структуры $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ в процессе промотирования (Рис. 9, кр. 1).

Прокаливание Cu/P образца в потоке азота при 873 К в течение 2-х ч. приводит к сплавлению пластинчатых агломератов с образованием пленки (Рис. 7, фото Б), покрывающей поверхность катализатора. Согласно спектроскопическим данным, под воздействием температуры протекает процесс дегидратации $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и последующей конденсации в пирофосфатную структуру – $Cu_2P_2O_7$ (Рис. 8, 9, кр. 2). После обработки Cu/P образца реакционной средой состава $O_2/N_2/C_2H_5OH = 0,6/1,0/4,0$ поверхность катализатора претерпевает значительные морфологические изменения (Рис. 7, фото В).

Видно, что под воздействием реакционной среды поверхность фосфорпромотированного образца изменяется. Вдоль слоя промотора появляются агломераты частиц меди.

В спектрах ЭСДО Cu/P образца, обработанного реакционной смесью (Рис. 9, спектр 3), наблюдается увеличение интенсивности п.п. при 18200 см^{-1} по сравнению со спектрами 1-2, полученными от поверхности свежеприготовленного и прокаленного при 823 К в инертной атмосфере промотированного медного катализатора, что также связано с повышением количества восстановленных кластеров Cu_n , локализованных в слое промотора. Исчезновение п.п. при 12000 см^{-1} (Рис. 9, кр.3) свидетельствует об отсутствии на поверхности катализатора соединений, в которых медь имеет октаэдрическое окружение.

Методом РЭМ показано, что обработка медного катализатора с последующим высушиванием при 293 К ведет к формированию на поверхности меди агломератов, состоящих из тонких пластинок толщиной $\sim 0.1\text{ мкм}$ (Рис. 7, фото А). Наличие в ИК спектре полос поглощения (п.п.) при 1629, 1068, 99, 630, 391 см^{-1} свидетельствует о появлении трехводного фосфата меди (II): $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (Рис. 8, кр. 1).

В электронном спектре диффузного отражения (ЭСДО) Cu/P образца присутствует полоса поглощения при 13500 см^{-1} , характерная для ионов Cu^{2+} в искаженной октаэдрической

Из совокупности полученных РФА и спектроскопических данных показано, что содержание окисленных медных структур на поверхности фосфорпромотированного образца значительно меньше по сравнению с исходным медным катализатором, обработанным в условиях процессов парциального окисления спиртов. В составе непромотированного образца после воздействия реакционной смеси содержится до 30 % фазы Cu_2O (Рис. 3), в то время как на промотированном образце содержание оксидных структур не превышает 5 %. Поверхностное состояние обнаруженных оксидных структур подтверждено результатами ИК и ЭСДО спектроскопических исследований (Рис. 8-9, спектр 3).

На основании анализа каталитических и физико-химических данных можно заключить, что введение фосфорпромотирующей добавки предотвращает переокисление поверхности меди под действием кислородсодержащей реакционной среды. За счет этого стабильность и эффективность работы медного катализатора повышается.

ВЫВОДЫ

1) Изучена каталитическая активность медного катализатора в процессах парциального окисления одноатомных спиртов $\text{C}_2\text{-C}_4$. Показано, что с ростом длины и разветвленности углеводородного скелета спирта селективность по карбонильным соединениям уменьшается.

2) Установлено, что в процессе образования продуктов углеотложения, сопровождающем окислении спиртов на меди, принимают участие, главным образом, карбонильные соединения. Выявлено, что волокнистые продукты углеотложения стабилизируют высокодисперсное состояние поверхности меди, сформированное под действием реакционной среды.

3) Показано, что под действием высокотемпературной реакционной среды процессов парциального окисления спиртов на поверхности медного катализатора протекают процессы образования оксидных структур и продуктов углеотложения. Предложена схема развития структуры поверхности меди в условиях реакции с образованием высокодисперсной структуры, стабилизированной продуктами углеотложения нитевидной формы, что приводит к интенсификации процесса синтеза

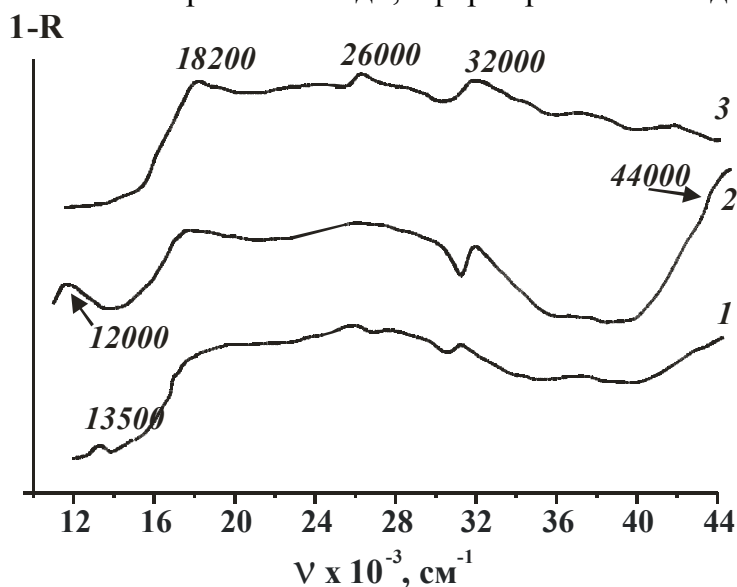


Рис. 9. Электронные спектры диффузного отражения Cu/P катализатора:
 1 – высушенного при 298 К; 2 – прокаленного в потоке N_2 при 873 К; 3 – обработанного в среде состава $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2 = 0.6/1.0/4.0$ при 873 К

карбонильных соединений. *Впервые* удалось разделить стадии образования оксидов меди и формирования продуктов углеотложения и установить последовательность их протекания под действием реакционной среды. Показано, что в условиях каталитических процессов окисления спиртов на поверхности меди не образуется CuO .

4) Комплексом физико-химических методов исследования установлено, что селективное образование карбонильных соединений реализуется на границе раздела между восстановленными (Cu^0) и окисленными (Cu_2O) участками поверхности меди. Роль оксида меди (I) заключается в глубоком окислении спиртов до CO_2 . Для спиртов с разветвленным углеводородным скелетом удалось показать параллельное протекание процессов парциального окисления и дегидрирования связанное с высокой устойчивостью промежуточных соединений *кето*-типа.

5) Разработан способ получения высокоэффективных и стабильных фосфорпромотированных медных катализаторов процесса синтеза ацетальдегида, позволяющих увеличить выход целевого продукта на 20 %. Определены условия оптимального ведения процесса парциального окисления этанола в ацетальдегид на промотированном медном катализаторе. Введение промотора препятствует окислению поверхности меди, что изменяет соотношение параллельно реализующихся превращений спирта в сторону образования карбонильных соединений.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1) Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н., Саланов А.Н., Якушко В.Т. Роль продуктов углеотложения в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на медном катализаторе // Журнал физической химии, 2002. – Т.74. – №8. – С.1412-1415.

2) Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. Взаимодействие этиленгликоля с поверхностью массивного медного катализатора // Журнал Физической химии, 2001. – Т.75. – №6. – С.974-977.

3) Князева А.А., Водянкина О.В., Судакова Н.Н., Шиляева Л.П. Термодесорбционное исследование продуктов углеотложения, образующихся в процессе парциального окисления этиленгликоля на медном катализаторе // Матер. 6 Всерос. Симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов». Москва, Клязьма, 2000. – С.81.

4) Самохвалова С.М., Князева А.А., Водянкина О.В. Исследование продуктов углеотложения, формирующихся в процессе окисления этиленгликоля на поверхности меди // Материалы XXXVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: НГУ, 2000. – С.152.

5) Князева А.А., Князев А.С., Водянкина О.В. Промотированные металлические катализаторы парциального окисления этиленгликоля // Тез. докл. 8 Международной

конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово: Кузбассвуиздат, 2001. – Т.2. – С.267.

6) Lyamina G.V., Knyazeva E.P., Mokrousov G.M., Vodyankina O.V., Knyazeva A.A. Voltammetric sensor for analysis of the copper phases on surface based on a modified polymethylmethacrylate // Proceedings of International Congress «Instrumental Methods of Analysis. Modern Trends and Application». Ioannina, Greece, 2001. – P.154.

7) Багинова Е.С., Самохвалова С.М., Князева А.А. Сравнение характера углеотложения при парциальном окислении этанола и этиленгликоля на поверхности массивных медных и серебряных катализаторов // Материалы XL Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: НГУ, 2002. – С.220-221.

8) Knyazeva A., Shmotin V., Vodyankina O., Stoyanov E., Odegova G., Chesalov Yu., Salanov A., Kurina L. Promoted Copper Catalyst of Partial Alcohol Oxidation // Book of Abstracts of the Russian-American Seminar “Advances in the Understanding and Application of Catalysts”. Moscow, Russia, 2003 – P.224-225.

9) Хахулина Е.А., Князева А.А., Дорофеева Н.В. Изучение взаимодействия спиртов C₂-C₄ с поверхностью медного катализатора // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – С.100-101.

10) Knyazeva A.A., Vodyankina O.V., Sudakova N.N., Khakhulina E.A., Kurina L.N. Influence of reaction mixture on the state of copper during the selective alcohol oxidation // The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-3). Dalian, China, 2003. – V. III. – P.688-689.

11) Лямина Г.В., Изаак Т.И., Коршикова Н.М., Князева А.А., Терешин В.А., Водянкина О.В., Мокроусов Г.М. Применение метакрилатсодержащих полимеров в качестве фоновых электролитов для неразрушающего вольтамперометрического анализа поверхности меди // Материалы Международной конференции по аналитической химии. Вестник КазНУ. Серия химическая, 2003. – Т. 31. - №3. – С.209-212.

Автор выражает благодарность заслуженному деятелю науки РФ д.х.н., профессору Куриной Л.Н. за помощь в подготовке и выполнении настоящей работы, к.х.н., с.н.с. Саланову А.Н., д.х.н., в.н.с. Стоянову Е.С., к.х.н., н.с. Чесалову Ю.А., к.х.н., с.н.с. Одеговой Г.В. и к.х.н., н.с. Ляминой Г.В. за помощь в проведении физико-химических исследований и интерпретации полученных результатов.

