

А. И. Трипольский, Н. В. Павленко, В. И. Одноволик

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Исследованы каталитические свойства массивных и нанесенных на различные носители переходных металлов (М) в реакциях гидрирования диоксида углерода. Удельная каталитическая активность (r) в отношении суммарного процесса и селективность определяются главным образом химической природой М и уменьшаются с ростом энергии связей М—СО₂ и М—водород. Носитель влияет на r в основном путем изменения дисперсности металла.

В настоящее время в качестве важнейшего вида источника энергии и химического сырья, альтернативного нефти, наряду с синтез-газом рассматриваются диоксид углерода, запасы которого в природе практически неисчерпаемы [1]. Одним из прямых путей переработки СО₂ в химические соединения является его парциальное и полное каталитическое гидрирование с получением широкого спектра продуктов. Однако известные методы гидрирования СО₂ в технологическом и экономическом отношении уступают современным процессам переработки углеводородного сырья, прежде всего вследствие низкой активности и селективности используемых катализаторов [2]. Поэтому проблема каталитической активности и селективности является одной из главных в процессах присоединения водорода к молекуле СО₂. Ее решение заключается в проведении детального и систематического изучения механизма и кинетики реакции и выявлении основных физико-химических факторов, определяющих изменение каталитической активности и избирательности при широком варьировании химического состава катализатора.

Типичными катализаторами гидрирования диоксида углерода являются индивидуальные и нанесенные на различные носители переходные металлы, исследованию которых посвящено большое число работ [1, 3—6]. Анализ этих литературных данных показал, что имеющиеся результаты в основном касаются метанирования СО₂, и другие возможные реакции практически не изучены.

Первый этап наших исследований — изучение каталитических свойств (активности и селективности) массивных и нанесенных (Al₂O₃) переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt), а также Rh, нанесенного на различные оксиды (MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅) в реакциях гидрирования диоксида углерода.

Для приготовления катализаторов в качестве носителей использовали γ -Al₂O₃ (марки А-1 с удельной поверхностью 215 м²/г), SiO₂ (300 м²/г), TiO₂ (рутил, 40 м²/г), а также химически чистые MgO, ZrO₂ и Nb₂O₅. Нанесенные катализаторы готовили пропиткой носителя водными растворами нитратов или хлоридов соответствующих металлов по методике, описанной в работе [7]. Методика приготовления черной металлов изложена в [8].

Удельную поверхность ($S_{уд}$) металлических катализаторов определяли по хемосорбции кислорода в импульсном хроматографическом режиме [7]. Средний диаметр (\bar{d}) металлических частиц рассчитывали по адсорбционным данным [7]. Физико-химические характеристики исследованных катализаторов представлены в табл. 1.

Каталитическую активность и селективность исследованных образцов определяли проточно-циркуляционным методом. Газы — электролитический водород и гелий — сушили пропусканием через дегидратированные цеолиты СаА, очищали от следов кислорода восстановленным никель-хромовым катализатором и вновь сушили с помощью СаА. Остаточные пары воды вымораживали в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Диоксид углерода

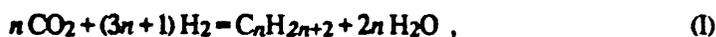
Т а б л и ц а 1

Основные характеристики исследованных катализаторов гидрирования CO₂

Катализатор	Содержание металла, %	S _{уд} , м ² /г	δ, нм
Fe	100	7.0	91.0
Co	100	3.8	148.8
Ni	100	0.3	1870.0
Fe / Al ₂ O ₃	3.5	35.3	11.4
Co / Al ₂ O ₃	6.2	95.2	6.0
Ni / Al ₂ O ₃	7.0	406.0	1.4
Cu / Al ₂ O ₃	6.0	105	5.3
Ir / Al ₂ O ₃	10.0	38.5	5.8
Pt / Al ₂ O ₃	2.0	37.0	6.3
Pd / Al ₂ O ₃	2.0	55.0	7.6
Rh / Al ₂ O ₃	2.0	100.0	4.0
Rh / ZrO ₂	2.0	35.3	11.4
Rh / Nb ₂ O ₅	3.1	20.8	19.5
Rh / MgO	2.0	10.0	40.0
Rh / TiO ₂	2.4	13.3	29.5

проводили в стандартных условиях: парциальное давление диоксида углерода (P_{CO_2}) и водорода (P_{H_2}) составляло 20 и 60 кПа соответственно; температура 526—555 К, давление — атмосферное. Скорость образования отдельных продуктов (r_i) выражали в молях CO₂, реагирующих за 1 с на 1 м² поверхности металла. Скорость суммарного процесса $r = \sum r_i$, селективность $S_i = r_i / r$. Все величины относятся к стандартному стационарному состоянию катализатора. Носители в условиях реакции каталитической активности не проявляли. Варьированием размера гранул катализаторов было найдено, что на зернах диаметром 0.25—1.00 мм гидрирование CO₂ протекает в кинетической области.

При взаимодействии углерода с водородом возможно образование углеводородов:



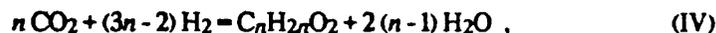
спирток



альдегидов:



кислот:



а также монооксида углерода за счет парциального (мягкого) восстановления CO₂:



Реакции (I)—(V) протекают, как правило, обратимо, что характерно для реакций гидрирования в целом. Поэтому ниже кратко изложены результаты расчетов термодинамики и равновесия реакций (I)—(V), выполненные нами с использованием данных [9, 10].

Значения стандартных изменений свободных энергий Гиббса (ΔG_r°) и констант равновесия (K_p) реакций (I)—(IV) (для $n=1, 2$) и (V) определены при общем давлении ($P_{общ}$) 0.1 МПа в интервале температур 300—800 К

очищали от следов кислорода, пропуская над медным катализатором (Cu/SiO₂) при температуре 420 К, затем высушивали с помощью СаА.

Количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного. Для разделения образующихся углеводородов использовали "Separon SDA" (длина колонки 2 м). Смесь H₂, CO, CO₂ и CH₄ разделяли с помощью 3-метровой колонки, заполненной углем СКН, прокаленным в вакууме при температуре 1170 К. Температура хроматографических колонок 373 К; газ-носитель — гелий. Реакционная смесь из реактора по тонкой обогреваемой трубке поступала через последовательно соединенные термостатированные шестиходовые краны-дозаторы в соответствующие хроматографические колонки.

Для сопоставления каталитических свойств образцов различной химической природы их испытания

Таблица 2

Зависимость стандартных изменений свободных энергий Гиббса (кДж/моль) и констант равновесия от температуры

Реакция	Число атомов углерода	Параметры расчета	Температура, К					
			300	400	500	600	700	800
(I)	n=1	ΔG_r°	-113.35	-95.31	-76.05	-55.97	-35.13	-13.89
		K_p (атм) ⁻²	$5.6 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{12}$	$8.9 \cdot 10^7$	$7.5 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^2$	8.1
	n=2	ΔG_r°	-157.95	-120.79	-81.57	-40.9	0.95	43.47
		K_p (атм) ⁻²ⁿ	$3.3 \cdot 10^{27}$	$6.0 \cdot 10^{11}$	$3.4 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^3$	$8.5 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
(II)	n=1	ΔG_r°	3.60	24.5	41.5	60.5	82.6	107.8
		K_p (атм) ⁻²	0.24	$6.3 \cdot 10^4$	$4.6 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$9.2 \cdot 10^{-8}$
	n=2	ΔG_r°	-64.7	-21.7	12.1	50.6	94.2	137.6
		K_p (атм) ⁻²ⁿ	$1.8 \cdot 10^{11}$	$7.0 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
(III)	n=1	ΔG_r°	56.0	59.7	70.9	77.8	87.9	97.0
		K_p (атм) ⁻¹	$1.8 \cdot 10$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$
	n=2	ΔG_r°	-29.9	-1.1	23.6	50.6	81.4	108.5
		$K_{p_{2n-1}}$ (атм)	$1.6 \cdot 10^5$	1.4	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-8}$
(IV)	n=1	ΔG_r°	43.6	55.4	63.7	75	-35.13	-13.89
		K_p (атм) ⁻¹	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$5.8 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$
	n=2	ΔG_r°	-44.6	-6.9	16.3	49.8	80.7	126.7
		$K_{p_{2n-1}}$ (атм)	$5.8 \cdot 10^7$	8.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-9}$
(V)		ΔG_r°	9.10	8.31	7.06	4.98	2.61	0.66
		K_p	0.026	0.082	0.183	0.368	0.638	0.905

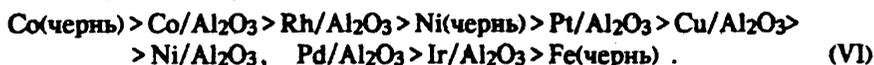
(табл. 2). Процессы (I)—(IV) протекают с уменьшением объема и выделением тепла. Следовательно, при низких температурах при повышенном $P_{общ}$ вероятность их протекания будет повышаться, причем в наибольшей степени это характерно для образования углеводородов (реакция (I)). Синтез кислородсодержащих соединений по реакциям (II)—(IV) в указанных условиях маловероятен, поскольку при этом $\Delta G_r^\circ > 0$ (при $n=1$) во всем исследованном интервале температур. Однако с ростом числа атомов углерода в продуктах реакции вероятность образования кислородсодержащих соединений при низких температурах увеличивается. Реакции синтеза углеводородов (метана и его гомологов) при низких температурах практически необратимы, причем при прочих равных условиях с ростом числа C-атомов в углеводороде вероятность синтеза (I) увеличивается. При высоких температурах наблюдается обратная зависимость. Равновесие реакции (V) с ростом температуры смещается в сторону исходных веществ.

Для того чтобы изучение гидрирования CO_2 в CO осуществлять вдали от равновесия реакции (V), было получено и использовано в дальнейшем следующее уравнение, связывающее равновесное парциальное давление монооксида углерода (P_{CO}) с константой равновесия реакции (V) ($K_p^{(V)}$) и составом реакционной смеси:

$$P_{CO} = \sqrt{\left(\frac{(a+b)K_p^{(V)} + c}{2a(1-K_p^{(V)})} \right)^2 + \frac{bK_p^{(V)}}{2(1-K_p^{(V)})} - \frac{(a+b)K_p^{(V)} + c}{2a(1-K_p^{(V)})}}$$

где a, b, c — парциальные давления CO_2 , H_2 и H_2O соответственно. Для расчетов равновесной степени превращений CO_2 в реакции (V) были использованы опытные величины $K_p^{(V)}$ [10] (см. табл. 2), поскольку константы равновесия, определенные по значениям свободной энергии Гиббса, значительно отличаются от экспериментальных [9].

В табл. 3 представлены данные об удельной каталитической активности исследованных катализаторов. Видно, что активность массивных металлов и нанесенных катализаторов ($\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в отношении суммарного превращения CO_2 при 555 К уменьшается в ряду



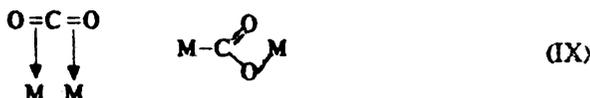
Ряд активности родиевых катализаторов, нанесенных на оксиды (L) различной химической природы (при 526 К) в зависимости от природы носителя, имеет вид



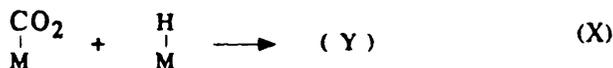
Изменение каталитической активности в ряду (VI) можно объяснить на основании следующих соображений. Принято считать [11], что диоксид углерода взаимодействует с металлом как электроноакцептор или сильный нуклеофильный реагент по атому углерода, причем, скорее всего [11], связь осуществляется либо через атом углерода с переходом на него электронов металла и образованием металлорганических соединений — производных металлкарбонновых кислот



либо по типу образования π -комплекса с участием двойной связи $\text{C}=\text{O}$



Адсорбция H_2 на рассматриваемых металлах изучена довольно подробно. Из данных работ [12—14] следует, что на переходных металлах наблюдается быстрая, обратимая и диссоциативная адсорбция водорода. Исходя из этого, можно предположить, что скорость гидрирования CO_2 будет определяться стадией



где (Y) — промежуточное соединение, ведущее к продуктам реакции. Тогда следует ожидать, что при достаточно высоких степенях заполнения поверхности (θ) диоксидом углерода и водородом, превышающих их оптимальные значения ($\theta_{i_{\text{опт}}}$), каталитическая активность должна уменьшаться с ростом теплоты адсорбции CO_2 (q_{CO_2}) и водорода (q_{H_2}). В случае, когда $\theta_i < \theta_{i_{\text{опт}}}$, активность возрастает с увеличением q_i , так что в общем случае она должна проходить через максимум.

Прочность адсорбционной связи в донорно-акцепторных комплексах (VIII), (IX) возрастает с уменьшением электроотрицательности металла (X_M) вследствие усиления дативного взаимодействия. По аналогии с этим можно предположить, что величина q_{CO_2} также возрастает с уменьшением X_M . Это подтверждается приведенным ниже сопоставлением значений (q_{CO_2}) [15] с электроотрицательностью некоторых металлов [16]:

Металл	Mo	Fe	Ni	Co
q_{CO_2} , кДж/моль	449	280	222	152
X_M	1,6	1,7	1,8	1,88

В соответствии с изложенным, следует ожидать закономерной связи между удельной каталитической активностью (r) металлов и их электроотрицательностью, что действительно наблюдается (рис. 1). Аналогичная экспериментальная зависимость имеет место между r и q_{H_2} [15] на металлах.

Т а б л и ц а 3

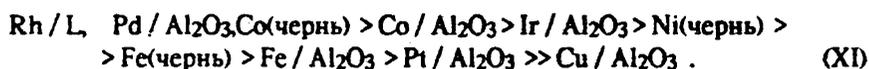
Каталитические свойства изученных катализаторов ($T=526$ К, $P_{CO_2}=20$, $P_{H_2}=60$ кПа)

Катализатор	r_{CH_4}	r_{CO}	$r_{C_1}^*$	S_{CH_4}	S_{CO}	$S_{C_1}^*$
	$\cdot 10^7$			%		
Fe-чернь	0.007	0.11	0.0026	7.83	90.00	2.17
Co-чернь	14.127	0	1.125	92.62	0	7.38
Ni-чернь	0.92	0.34	0	73.02	26.98	0
Co/Al ₂ O ₃	2.5	0.251	0.046	87.60	10.30	2.1
Ni/Al ₂ O ₃	0.387	0	0	100	0	0
Cu/Al ₂ O ₃	0	0.589	0	0	100	0
Rh/Al ₂ O ₃	1.68	0	0	100	0	0
Rh/MgO	6.9	0	0	100	0	0
Rh/TiO ₂	11.5	0	0	100	0	0
Rh/ZrO ₂	63.0	0	0	100	0	0
Rh/Nb ₂ O ₅	14.0	0.3	0	96.15	3.85	0
Pt/Al ₂ O ₃	0.07	1.244	0	5.33	94.67	0
Ir/Al ₂ O ₃	0.135	0.014	0	82.8	17.2	0
Pd/Al ₂ O ₃	0.253	0	0	100	0	0

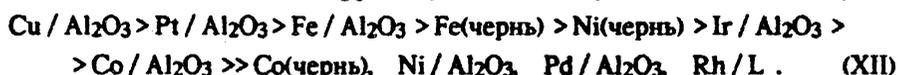
* r_{C_1} и S_{C_1} — скорость и селективность образования гомологов метана соответственно.

Данные табл. 3 показывают, что природа носителя оказывает меньшее влияние на каталитическую активность, чем природа металла. Очевидно, влияние носителя на активность одного и того же металла (Rh) (см. ряд активности (VII)) проявляется в основном через изменение дисперсионности M , от которой зависят теплоты адсорбции реагентов. Тогда между активностью r и дисперсностью должна существовать связь, подобная той, которая имеет место при варьировании химической природы металла (см. рис. 1). Это действительно наблюдается (рис. 2): с увеличением \bar{d} скорость гидрирования растет, достигая максимального значения в присутствии Rh/ZrO₂. При дальнейшем увеличении \bar{d} связь $M-CO_2$, по-видимому, ослабевает настолько, что θ_i становится меньше $\theta_{i_{onr}}$. Это приводит к снижению скорости реакции в присутствии Rh, нанесенного на TiO₂ и MgO.

Из табл. 3 видно, что исследованные катализаторы в отношении образования углеводородов располагаются в следующей последовательности:



Селективность синтеза CO (S_{CO}) по реакции (V) уменьшается в ряду



Детальный механизм превращений CO₂ в углеводороды (метан и его гомологи) и кислородсодержащие соединения на металлических

катализаторах пока неизвестен. Однако ряды (XI), (XII) можно истолковать исходя из следующих соображений. Учитывая стехиометрические реакции (I), (V), можно записать следующую брутто-схему образования, например, метана и монооксида углерода:



Очевидно, что при увеличении теплоты адсорбции водорода на металле будут тормозиться оба эти процесса, но в разной степени: в наибольшей (XIII), в наименьшей (XIV), поскольку в последнем случае

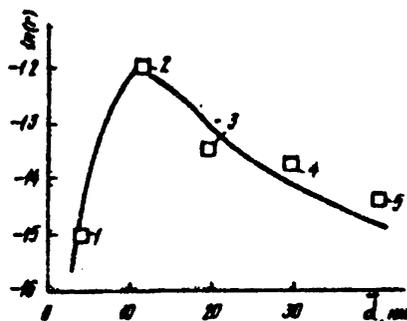
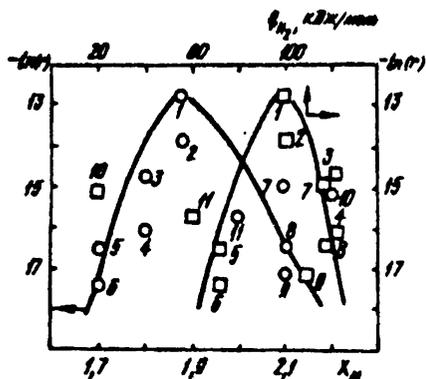


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности переходных металлов от их электроотрицательности и теплоты адсорбции водорода в реакции гидрирования CO_2 : 1 — Co-чернь; 2 — Co/ Al_2O_3 ; 3 — Ni-чернь; 4 — Ni/ Al_2O_3 ; 5 — Fe/ Al_2O_3 ; 6 — Fe-чернь; 7 — Rh/ Al_2O_3 ; 8 — Pd/ Al_2O_3 ; 9 — Ir/ Al_2O_3 ; 10 — Pt/ Al_2O_3 ; 11 — Cu/ Al_2O_3 .

Рис. 2. Зависимость $\ln(r)$ от дисперсности родия, нанесенного на различные носители: 1 — Rh/ Al_2O_3 ; 2 — Rh/ ZrO_2 ; 3 — Rh/ Nb_2O_5 ; 4 — Rh/ TiO_2 ; 5 — Rh/ MgO .

разрывается меньшее число связей водород—катализатор. Поэтому между селективностью в отношении образования углеводородов (S_C), избирательностью по монооксиду углерода и q_{H_2} следует ожидать закономерной связи, подобной той, которая имеет место между r и теплотой адсорбции водорода, что и наблюдается в действительности (рис. 3).

Таким образом, независимо от деталей механизма гидрирования CO_2 , которые предстоит еще выяснить, можно сформулировать следующие правила: суммарная активность уменьшается с ростом прочности связи металл—водород, металл— CO_2 (в свою очередь, прочность адсорбционной связи ме-

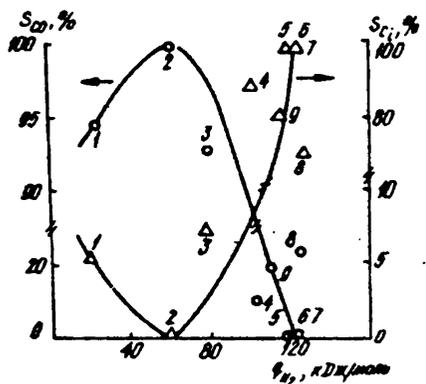


Рис. 3. Зависимость селективности гидрирования CO_2 $S_{\text{CO}(0)}$ и $S_C(\Delta)$ от теплоты адсорбции водорода: 1 — Pt/ Al_2O_3 ; 2 — Cu/ Al_2O_3 ; 3 — Fe/ Al_2O_3 ; 4 — Co/ Al_2O_3 ; 5 — Rh/ Al_2O_3 ; 6 — Pd/ Al_2O_3 ; 7 — Ni/ Al_2O_3 ; 8 — Ni-чернь; 9 — Ir/ Al_2O_3 .

талл—диоксид углерода уменьшается с ростом электроотрицательности металла); носитель влияет на каталитическую активность металла главным образом путем изменения его дисперсности; химическая природа носителя не оказывает влияния на селективность гидрирования CO_2 ; селективность по углеводородам определяется химической природой металла и зависит от энергии связи $\text{M}-\text{H}_2$.

РЕЗЮМЕ. Досліджені каталітичні властивості масивних та наносених на різні носії перехідних металів (М) у реакціях гідрювання діоксиду вуглецю. Питома каталітична активність (r) відповідно до сумарного процесу та селективність визначаються головним чином хімічною природою М і зменшуються із зростанням енергії зв'язку М—CO₂ та М—водень. Носій впливає на r головним чином шляхом зміни дисперсності металу.

SUMMARY. The catalytic properties of massive transition metals (M) and transition metals deposited on various substrates in carbon dioxide hydrogenation reactions have been investigated. The specific catalytic activity (r) towards the overall process and selectivity are mainly determined by the chemical nature of metal and decrease with increasing M—CO₂ and M—hydrogen bond energy.

1. Коломніков Н. С., Лысяк Т. В. // Успехи химии. -1990. -59, № 4. -С. 509.
2. Каталитические свойства веществ / Под ред. В. А. Ройтера. -Киев: Наук. думка, 1968. -Т. 4.
3. Власенко В. М., Юзюфович Г. В. // Успехи химии. -1969. -38, № 9. -С. 1622.
4. Weatherbee G. D., Bartholomew C. H. // J. Catal. -1984. -87, № 2. -P. 352.
5. Nosaki F., Sodesawa T., Satoh S., Kimura K. // Ibid. -1987. -104, № 2. -P. 339.
6. Chang J. H., Hopper J. R. // Ind. Eng. Chem. -Prod. Res. and Develop. -1983. -22, № 2. -P. 225.
7. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. и др. // Кинетика и катализ. -1985. -26, № 1. -С. 108.
8. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Трипольский А. И. и др. // Там же. -№ 3. -С. 637.
9. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. -М.: Химия, 1985.
10. Справочник азотчика. -М.: Химия, 1967. -Т. 1.
11. Лапидус А. Л., Ян Юн Бин. // Успехи химии. -1981. -50, № 1. -С. 111.
12. Третьяков И. И., Баловнев Ю. А. Механизм взаимодействия металлов с газами. -М.: Наука, 1964.
13. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. -Алма-Ата: Наука, 1979.
14. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Кинетика и катализ. -1987. -28, № 2. -С. 437.
15. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. -М.: Мир, 1978.
16. Дикерсон Р., Грей Г., Хейл Дж. Основные законы химии. -М.: Мир, 1982. -Т. 1.

Ин-т физ. химии НАН Украины, Киев

Поступила 28.05.93

УДК 541.145

А. И. Крюков, А. В. Коржак, С. В. Кулик, Н. Ф. Губа, С. Я. Кучмий ФОТОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ МИКРОГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ, СОСТОЯЩИМИ ИЗ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ (II)

Изучено фотокаталитическое выделение водорода из спиртово-водных сред с участием полупроводниковых сульфидных кадмий-медных фотокатализаторов, полученных обработкой порошков сульфида кадмия растворами меди (II). Показано, что зависимости эффективности образования H₂ от содержания меди (II) в фотокатализаторе, количества введенного палладия — катализатора темновой стадии, а также концентрации спирта в растворе имеют экстремальный характер.

В работе получены новые полупроводниковые материалы с микрогетеропереходами — дисперсии на основе микрокристаллов CdS, на поверхности которых определенная часть ионов кадмия замещена на ионы меди (II), и показано, что они являются значительно более активными фотокатализаторами реакции выделения водорода из спиртово-водных смесей, чем исходный сульфид кадмия.

© А. И. Крюков, А. В. Коржак, С. В. Кулик, Н. Ф. Губа, С. Я. Кучмий, 1994