

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Факультет физико-математических и естественных наук
Кафедра физической и коллоидной химии

**КУРСОВАЯ РАБОТА
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

«Определение состояния меди в катализаторах под действием
восстановительной среды»
04.03.01 «ХИМИЯ»

Выполнил: Хайбуллин Серафим Владимирович

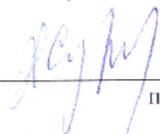
Группа НХМбд-02-20

Студ. билет №1032201782


подпись

Руководитель курсовой работы:

Жукова Анна Ивановна, к. х. н., доц.
ФИО, степень, звание, должность


подпись

Оценка 97(А) отп

Москва 2023 г.

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение | 3 |
| 1. Литературный обзор..... | 5 |
| 1.1. Медные катализаторы на основе сложных оксидов, как катализаторы дегидрирования | 5 |
| 1.2. Приготовление нанесённых катализаторов методом золь гель. | 6 |
| 1.2.1. Восстановительная обработка в токе водорода | 7 |
| 1.2.2. Плазмохимическая обработка (ПХО)..... | 7 |
| 1.3. Метод термопрограммируемого восстановления водородом | 7 |
| 1.3.1. Основа метода как определение окислительно-восстановительной активности поверхности | 8 |
| 1.3.2. Термопрограммируемое восстановление для медь-нанесенных катализаторов | 9 |
| 2. Экспериментальная часть | 11 |
| 2.1 Синтез медьсодержащих сложнооксидных систем..... | 11 |
| 2.2. Методика проведения ТПВ в H ₂ | 11 |
| 3. Анализ результатов и выводы | 14 |
| Список литературы | 19 |

Введение

Интерес к медным катализаторам связан с их доступностью по сравнению с платиновыми, палладиевыми или золотыми катализаторами, а также широкой областью применения в различных реакциях, таких как синтез метанола из синтез-газа [1, 2], конверсия спиртов [3], восстановление углекислого газа до этилена [4] и получение водорода [5]. Также медные катализаторы используются в синтезе пятичленных азотсодержащих полигетероциклических соединений [6]. Огромную роль играют катализаторы, содержащие в своём составе двухвалентную медь в различных формах. Например, координационные соединения меди(II) применяются в энантиоселективных реакциях Дильса-Альдера [7] и в энантиоселективных реакциях Михаэля, циклоприсоединения, альдольно-кетоновой конденсации [8].

Немаловажной задачей является определение качественных и количественных характеристик катализаторов, используемых в тех или иных реакциях. Качественное определение форм меди в катализаторе позволяет точнее определять механизмы реакций для дальнейшего подбора лучших катализаторов для более эффективного производства. Количественное определение различных форм меди позволяет определять количество активных центров катализатора и их соотношение в случае реакций поэтапного катализа на одном катализаторе.

Получение катализаторов на основе меди, в особенности медь-нанесенных катализаторов, предполагает их температурную и восстановительную предобработку различными методами (восстановление в токе газа, плазмохимическая обработка). Данный конечный этап синтеза определяет состояние активной фазы нанесенной меди, стабильность и природу этих центров. Метод термопрограммируемого восстановления

позволяет получить информацию о состоянии меди в зависимости от состава и структуры оксидного носителя. Таким образом, определить влияние предобработки катализатора на форму и состав активного центра, а также оценить количественный состав доступных каталитических центров реакции.

1. Литературный обзор

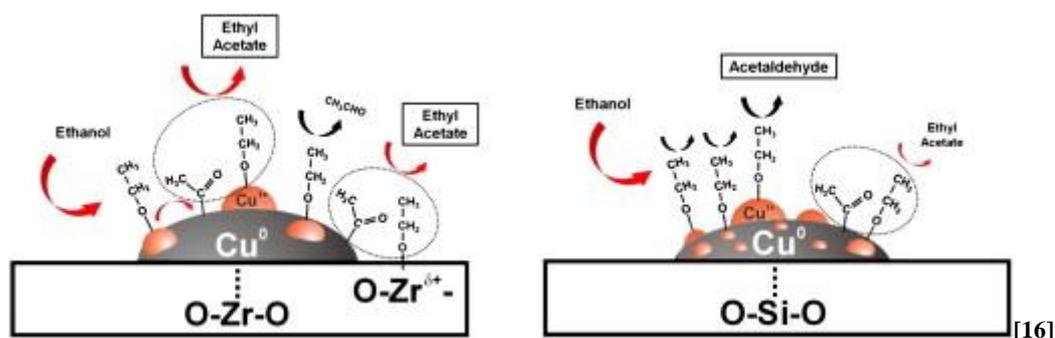
1.1. Медные катализаторы на основе сложных оксидов, как катализаторы дегидрирования

Большую роль в реакциях дегидратации играют медные катализаторы на основе сложных оксидов. Например, смесь оксидов меди(II)-магния используется в реакции дегидрирования циклогексанола [9].

Активно используются медь-нанесённые катализаторы на оксидном или сложнооксидном носителе. Например, медь-нанесённый катализатор на кремнезёмном носителе использовался в дегидрировании бутан-2-ола [10].

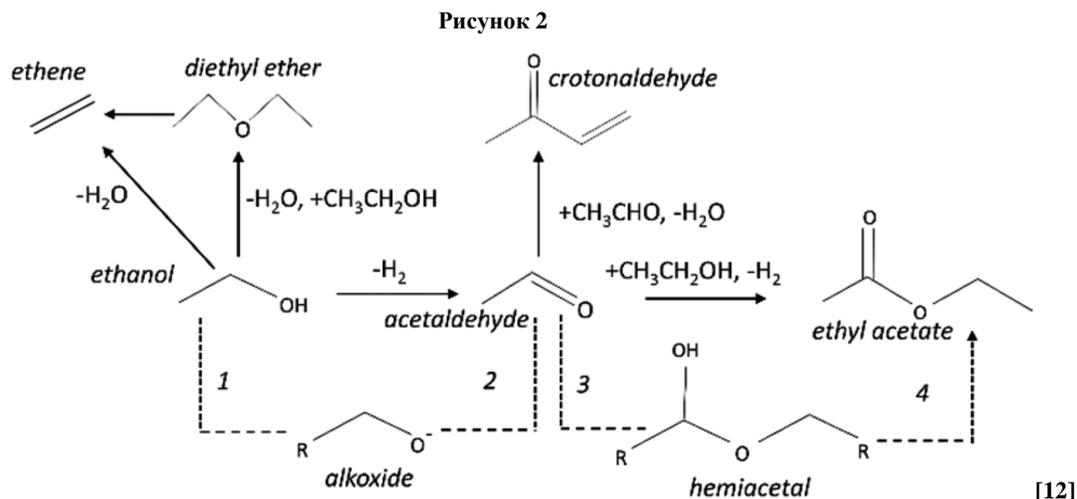
В качестве подложек для нанесения меди используются оксиды алюминия, цинка и магния [11, 12], также оксиды кремния, титана(IV) и хрома(III) [13], также оксиды церия, лантана и других редкоземельных элементов [14, 15].

Рисунок 1



На рисунке 1 изображена схема реакции дегидрирования этанола до ацетальдегида и этилацетата [16]. Селективность катализаторов в сторону образования одного из продуктов зависит от размера частиц нанесённой меди, от площади поверхности покрытой медью и от свойств оксидной подосновы на которую нанесена медная фаза. Так же на свойства катализатора влияют модификации носителя (например, модификации углеродом [17] или добавки лантана [14]).

Более подробно механизм представлен на рисунке 2 [12].



1.2. Приготовление нанесённых катализаторов методом золь гель.

Из всего многообразия методов получения медь-нанесенных катализаторов наиболее популярен золь-гель метод [10, 12, 18]. Основными этапами данного метода являются получение золя и последующее превращение золя в гель.

Золь представляет собой коллоидный раствор, размер частиц дисперсной фазы которого растёт с течением времени под действием меняющихся условий. Увеличение объёмной концентрации дисперсной фазы приводит к образованию геля – структурированной жидкости. Последующая сушка геля приводит к удалению растворителя и образованию различных вариантов твердой фазы: ксерогелей, аэрогелей, амбигелей и криогелей. Главные свойства высушенных гелей – низкая плотность, высокая пористость и большая удельная поверхность, что делает данные структуры прекрасными сорбентами и превосходными катализаторами

Медная фаза наносится на гель до или после его сушки. В зависимости от этого медь по-разному встраивается в структуру геля. Для нанесения используются растворы различных солей меди (например, нитрат тетраамминмеди(II), или ацетат меди(II) [19]), что в свою очередь влияет на

кислотно-основные свойства катализатора и на наличие в нём различных потенциально полезных добавок или примесей, наоборот загрязняющих катализатор и снижающих его активность.

1.2.1. Восстановительная обработка в токе водорода

Предварительная восстановительная обработка катализатора в токе водорода увеличивает количество Cu^0 на его поверхности, уменьшая количество центров Cu^{2+} , то есть, увеличивая количество основных центров Брэнстеда-Лоури, уменьшая количество кислотных центров Льюиса [19]. Тем самым, изменяя интенсивность обработки катализатора, можно влиять на кислотно-основные свойства катализатора, на его селективность и на его общую эффективность, в зависимости от того, на каком из центров проходит лимитирующая стадия реакции.

1.2.2. Плазмохимическая обработка (ПХО)

Плазмохимическая обработка (ПХО) является одним из современных методов активации катализаторов [20]. На кафедре физической и коллоидной химии ФФМиЕН РУДН используются метод обработки катализаторов в высокочастотной плазме водорода [21]. Были проведены исследования, согласно которым ПХО влияет на заряд медных центров катализаторов и на их локализацию [18].

1.3. Метод термопрограммируемого восстановления водородом

Восстановление, программируемое по температуре, – это качественный и количественный метод определения температур восстановления активных центров на поверхности катализатора. Метод так же позволяет количественно определять количества восстановителя, расходуемые при той или иной температуре. В основе метода лежит линейный нагрев (линейное изменение температуры) и постоянный равномерный поток газавосстановителя. Восстановление происходит в трубчатом реакторе. В

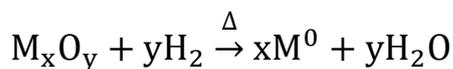
качестве восстановителя чаще всего используется газообразный водород, для которого в качестве газа носителя используется аргон, так как его теплопроводность значительно выше теплопроводности водорода. Соотношения газов смеси зависит от настроек прибора. Изменения концентрации водорода в газовой смеси измеряют по изменению теплопроводности газовой смеси относительно чистого газа носителя. Для этого используется детектор по теплопроводности (ДТП или катарометр).

1.3.1. Основа метода как определение окислительно-восстановительной активности поверхности

Металлическая фаза может восстанавливаться как в одну стадию ($M_xO_y \rightarrow M^0$), так в несколько стадий ($MO_2 \rightarrow M_2O_3 \rightarrow MO \rightarrow M_2O \rightarrow M^0$). Это зависит от свойств самого металла и от свойств подложки, на которую нанесён металл. Так же на восстановление могут влиять добавки и модификации. Как правило, температура восстановления оксидного носителя существенно выше температуры восстановления нанесённой фазы. Таким образом, проводя термопрограммируемое восстановление, можно изучать окислительно-восстановительную активность только нанесённой фазы, не рассматривая активность оксидной подложки, восстанавливающейся при более высоких температурах.

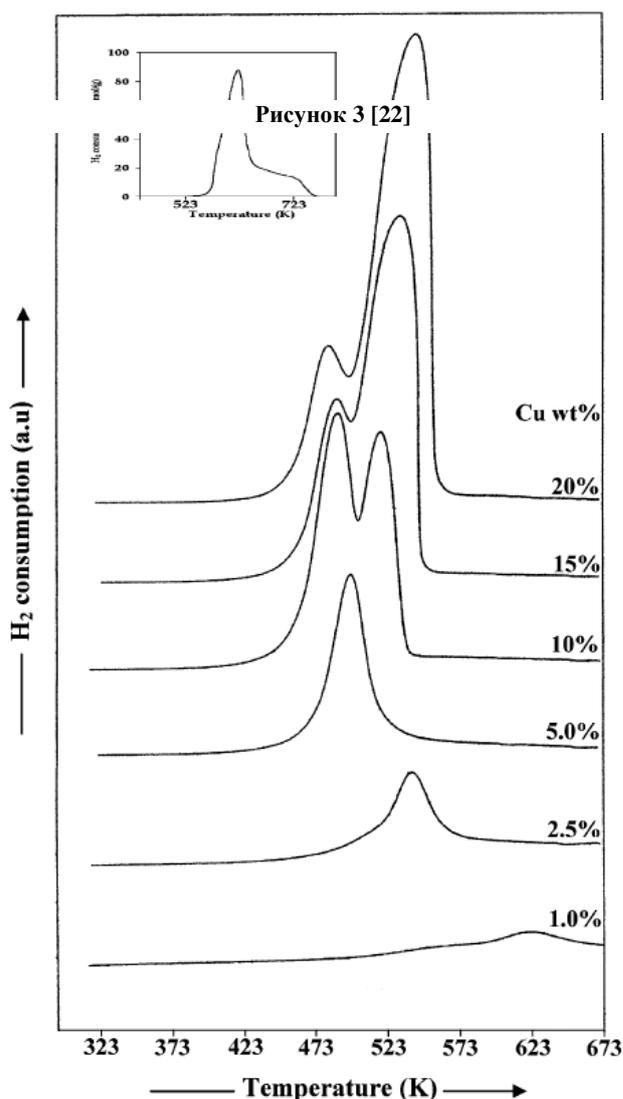
Теплопроводность смеси аргон-водород ниже теплопроводности чистого аргона. Катарометр измеряет два показателя теплопроводности и вычисляет разность. Далее прибор строит кривую зависимости разности теплопроводности от времени, которая пересчитывает в зависимость от температуры, так как зависимость температуры от времени линейна.

Восстанавливая нанесённый металл на поверхности катализатора, водород, окисляется до воды.



Количество водорода уменьшается, увеличивается теплопроводность смеси, разность с чистым аргонном сокращается, и на базовой линии в области отрицательных значений появляется пик, соответствующий расходу водорода. По положению вершины пика можно определить температуру наибольшей интенсивности восстановления. По площади под кривой можно провести количественный анализ. Для этого прибор калибруется по оксиду металла без оксидной подложки.

1.3.2. Термопрограммируемое восстановление для медь-нанесенных катализаторов



Калибровка прибора для ТПВ проводится восстановлением CuO. При условии его полного восстановления до металлической меди, рассчитанная площадь под кривой будет соответствовать количеству водорода пошедшему на восстановление CuO до Cu⁰ (фактор эквивалентности 1/1).,

На рисунке 3 представлены кривые ТПВ медного катализатора нанесённого на носитель Al₂O₃-ZrO₂ [22]. Как видно из графиков, полученных в исследовании Сагар и др., при массовой доле меди от 10% наблюдаются два характерных пика. Авторы пришли к выводу, что, согласно результатам ТПВ, в данных медь-нанесённых катализаторах на

алюмоциркониевом сложнооксидном носителе медь содержится в виде двух различных конфигураций.

2. Экспериментальная часть

2.1 Синтез медьсодержащих сложнооксидных систем

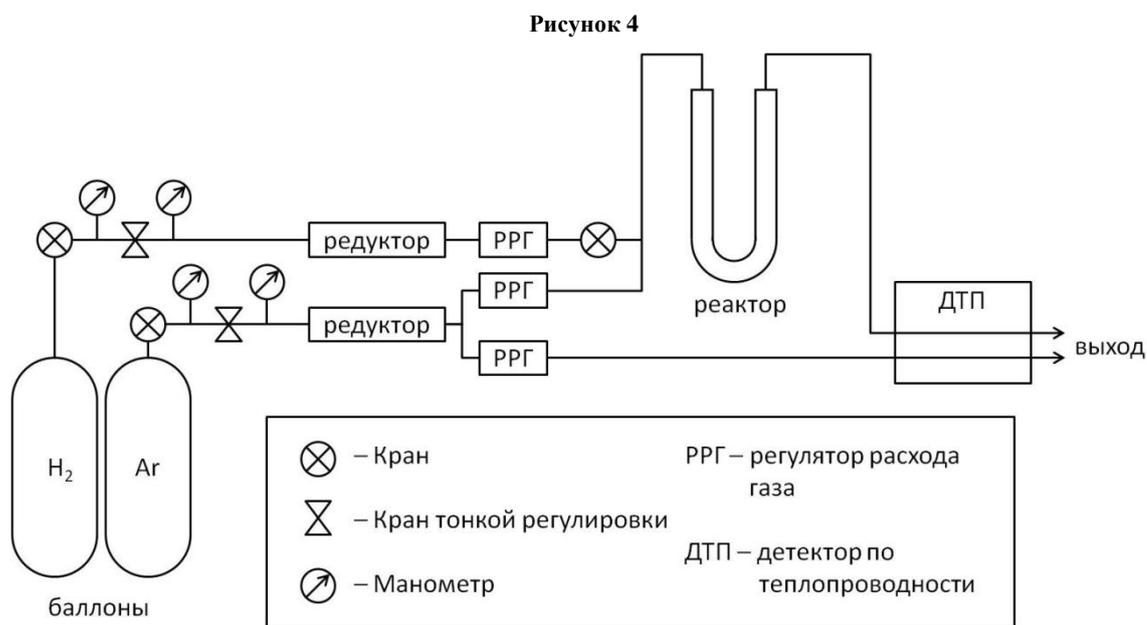
Для синтеза сложнооксидного носителя использовался золь-гель метод. Для синтеза использовались соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ZrOCl_2 . Синтез завершён при 180°C . Было получено две системы $5\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 95\% [12\% \text{Ce} + 88\% \text{Zr}] \text{O}_2$ и $75\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% [12\% \text{Ce} + 88\% \text{Zr}] \text{O}_2$. Носители были прокалены при 950°C в течение часа. Нанесение медной фазы осуществлялось методом пропитки раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре при постоянном перемешивании. Образцы высушили при комнатной температуре до полного высыхания. Полученные образцы содержали 5% меди по массе. Часть образцов подверглась активации в аргоновой плазме тлеющего разряда в вакуумной проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц.

2.2. Методика проведения ТПВ в H_2

Установка для термопрограммируемого восстановления состоит из системой подготовки газов (электронных регуляторов расхода газа – РРГ), кварцевого U-образного реактора, помещённого в печь, и катарометра, соединённых последовательно. Схема линии ТПВ представлена на рисунке 4.

В установке используются газ носитель (Аргон) и газ восстановитель (Водород). Аргон подаётся по двум линиям через два регулятора расхода газа. Первая линия – линия сравнения, соединенная напрямую с катарометром – детектором по теплопроводности. Вторая линия – линия восстановления, которая служит для продувки реактора и соединена с линией водорода посредством тройника с краном, перекрывающим подачу водорода в реактор. Реактор представляет собой U-образную трубку, помещённую в печь, температура которой линейно программируется. ДТП определяет

снижение концентрации водорода в смеси аргон – водород (исходная концентрация водорода 5%), сравнивая теплопроводность смеси с теплопроводностью чистого газа носителя. Перед началом эксперимента показатели выходят на базовую линию около -7000 единиц. В процессе эксперимента прибор детектирует уменьшение разности теплопроводности смеси. Данные пики можно рассматривать как инвертированные пики уменьшения концентрации или прямые пики расхода водорода.



Так как с помощью электронных регуляторов расходов газа поток H_2/Ar , который проходит через исследуемый образец постоянен (скорость потока 50мл/мин), то изменение концентрации водорода пропорционально скорости восстановления катализатора. Восстановление отдельных форм образца отражается пиками на графике ТПВ.

При известной массе образца, помещённого в реактор, установка позволяет не только качественный, но и количественный анализ окислительной активности образцов.

Порядок эксперимента

Перед экспериментом был проведён ряд калибровок.

Эксперимент стоял из нескольких этапов:

1. подготовка образца;
2. настройка оборудования;
3. погрузка образца в реактор;
4. включение ДПТ, выход показаний на базовую линию;
5. линейный нагрев до температуры 420°C;
6. отключение нагрева, конец эксперимента;
7. извлечение и обработка данных

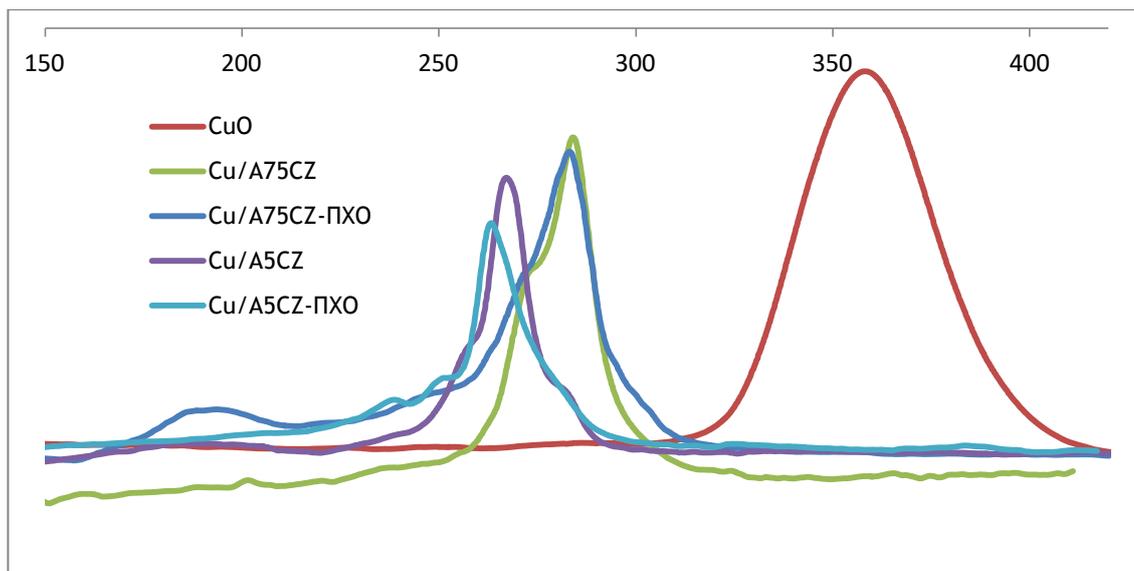
| Состав | Обозначение | Масса навески, г |
|--|--------------|------------------|
| 5%Cu+(5%Al ₂ O ₃ + 95% [12%Ce + 88%Zr]O ₂) | Cu/A5CZ | 0,030 |
| 5%Cu+(5%Al ₂ O ₃ + 95% [12%Ce + 88%Zr]O ₂) обработан плазмой | Cu/A5CZ-ПХО | 0,030 |
| 5%Cu+(75%Al ₂ O ₃ + 25% [12%Ce + 88%Zr]O ₂) | Cu/A75CZ | 0,030 |
| 5%Cu+(75%Al ₂ O ₃ + 25% [12%Ce + 88%Zr]O ₂) обработан плазмой | Cu/A75CZ-ПХО | 0,030 |
| CuO | CuO | 0,015 |
| 5%Al ₂ O ₃ + 95% [12%Ce + 88%Zr]O ₂ | A5CZ | 0,030 |
| 75%Al ₂ O ₃ + 25% [12%Ce + 88%Zr]O ₂ | A75CZ | 0,030 |

Таблица 1

Образцы, участвовавшие в эксперименте, представлены в таблице 1. Полученные в ходе ТПВ результаты обрабатывались в программах Microsoft office Excel и Origin. Полученные профили обрабатывались в программе Fityk curve fitting and data analysis.

3. Анализ результатов и выводы

В ходе эксперимента были получены следующие профили ТПВ:



После обработке в программе Fituk, профили приобрели следующий вид:

Рисунок 5. CuO

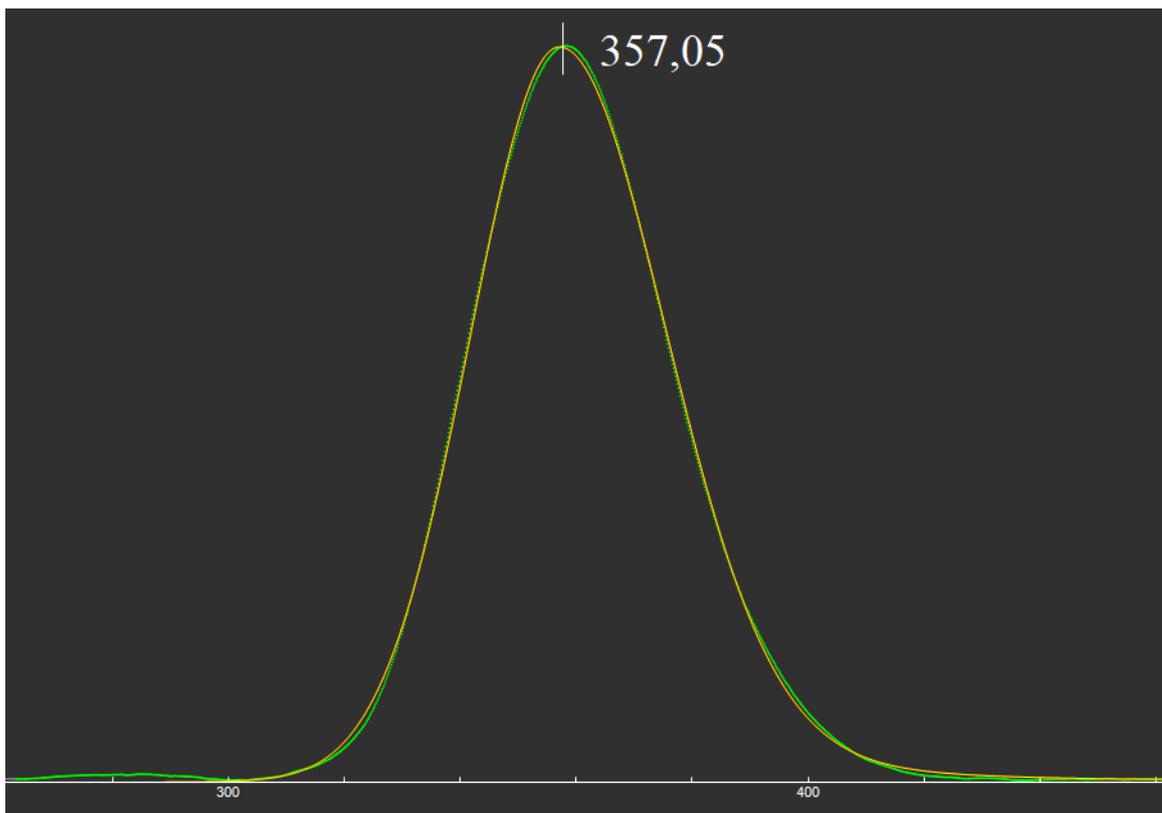


Рисунок 6. Cu/A5CZ

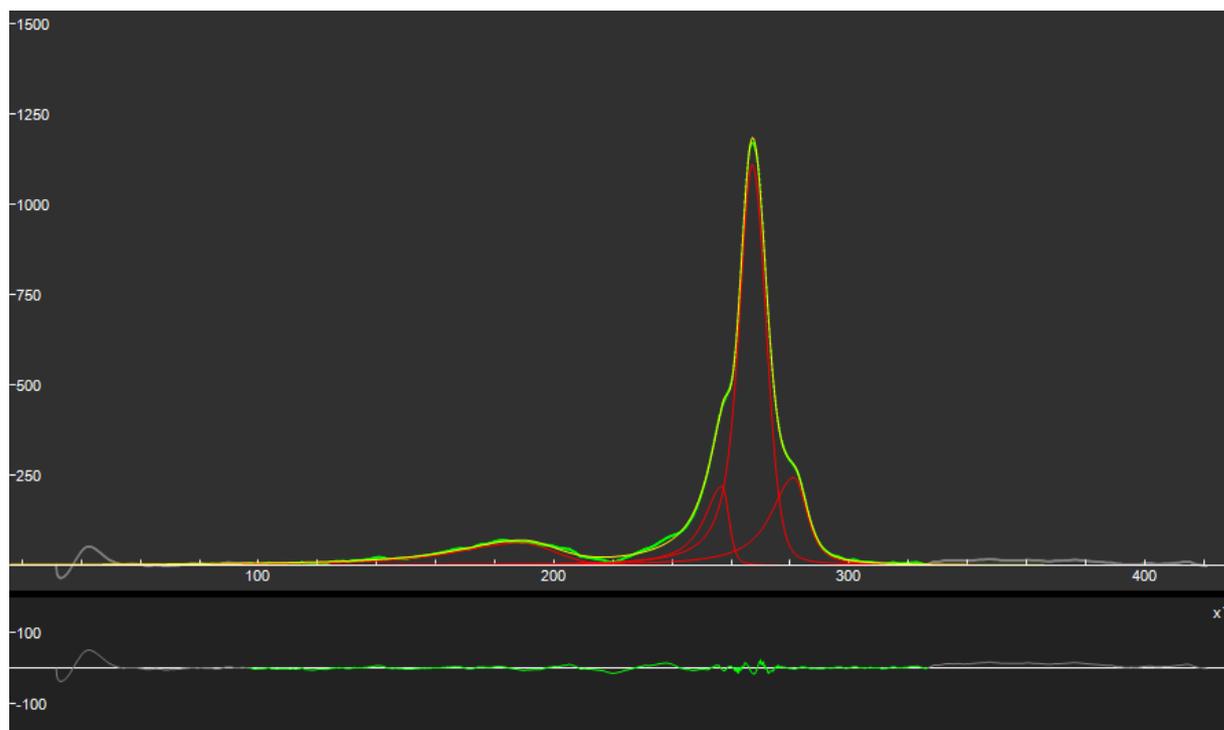


Рисунок 7. Cu/A5CZ-ПХО

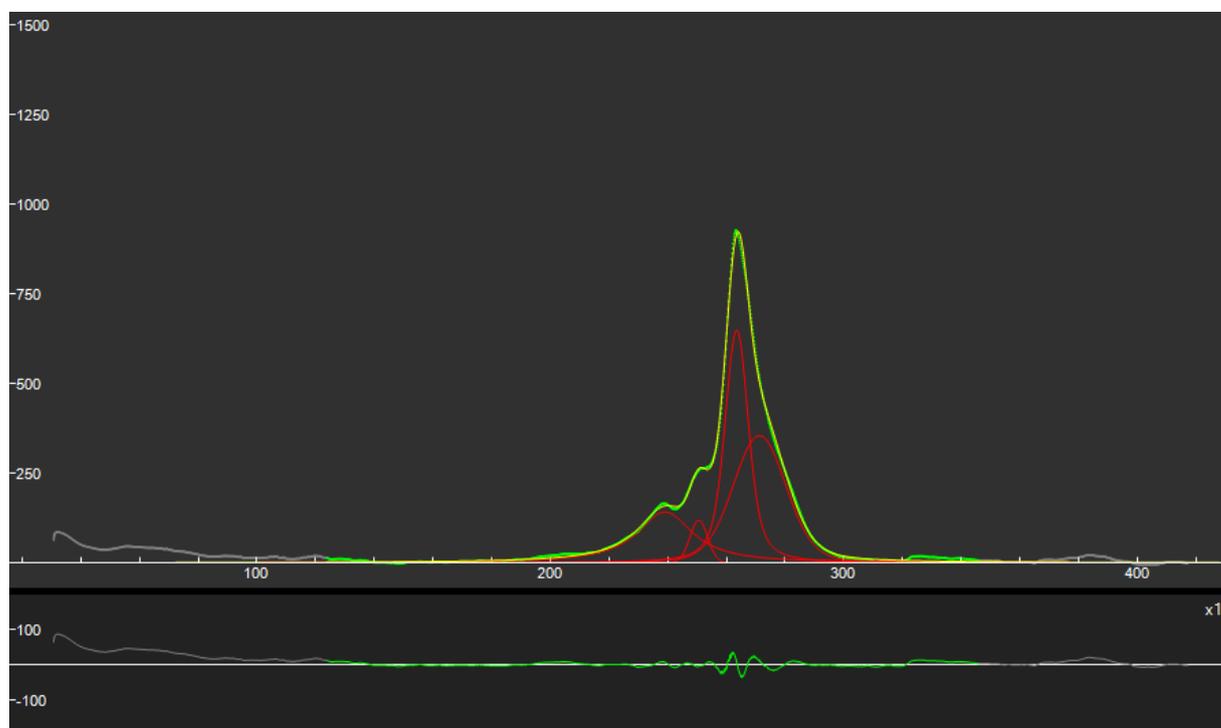


Рисунок 8. Cu/A75CZ

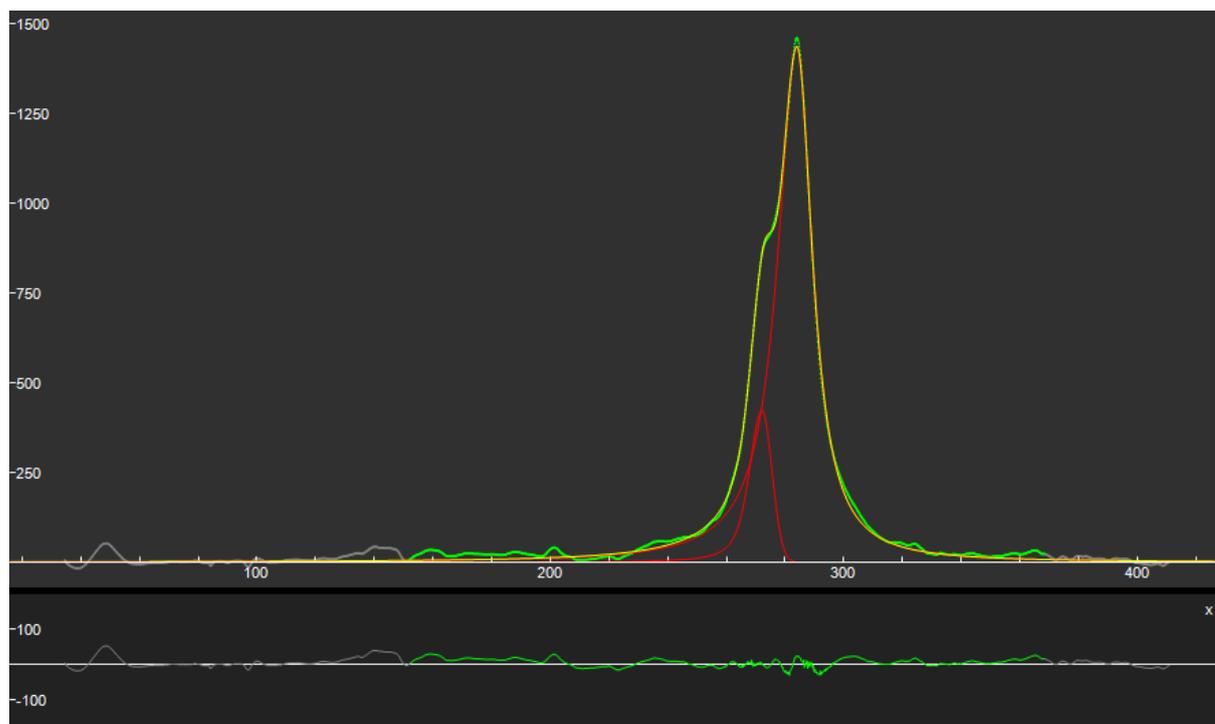
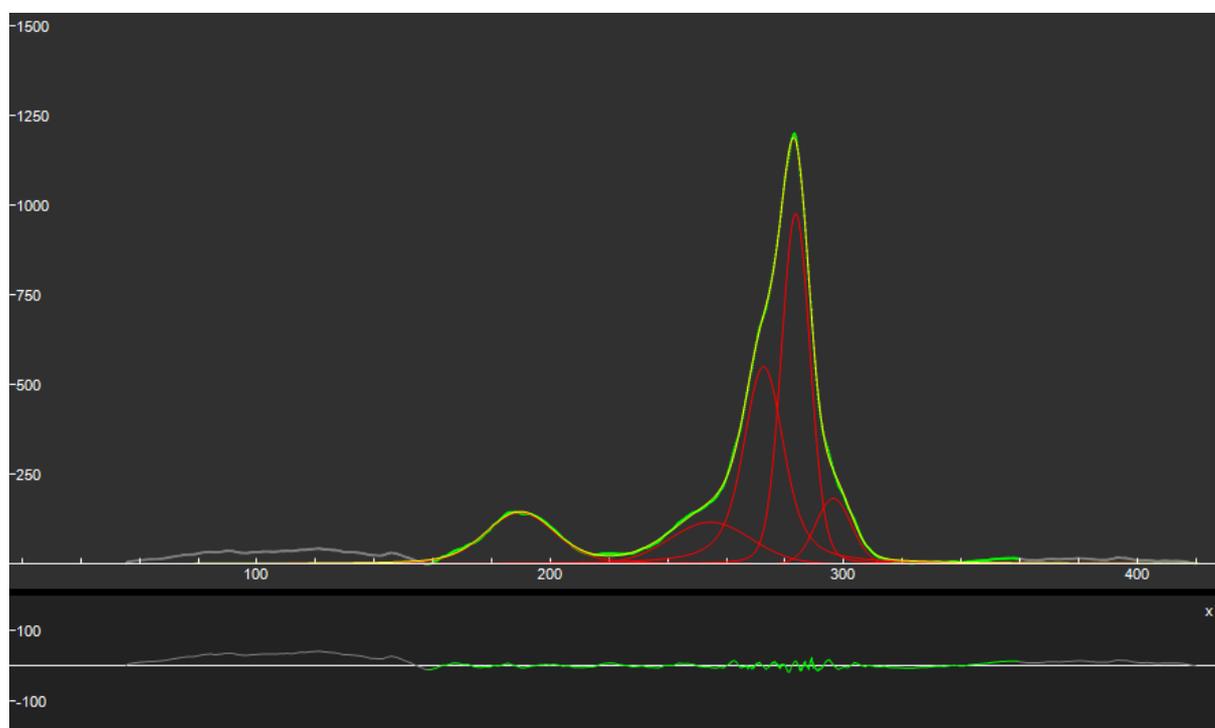


Рисунок 9. Cu/A75CZ-ПХО



Отдельно взятые носители A5CZ и A75CZ без нанесённой фазы не дали пиков на профиле ДТП, так как их температура восстановления выше температуры восстановления меди в ТПВ - 420°C.

Температуры основных пиков, полученных при восстановлении, указаны в таблице 2.

| Образцы | Температура восстановления, °С |
|--------------|--------------------------------|
| Cu/A5CZ | 267 |
| Cu/A5CZ-ПХО | 263 |
| Cu/A75CZ | 284 |
| Cu/A75CZ-ПХО | 283 |
| CuO | 357 |

Таблица 2

Выводы:

- Освоен метод термопрограммируемого восстановления.
- Исследованы окислительно-восстановительные свойства поверхности медных катализаторов на основе сложных оксидов алюминия-церия-циркония различного состава до и после обработки в аргоновой плазме тлеющего разряда
- Установлено, что оксидные носители без нанесения меди не восстанавливаются в температурном интервале 25 – 420°С
- Показано, что исследуемые медные образцы обладают более низкими температурами восстановления относительно чистого CuO, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц в них.
- Образцы, содержащие в составе носителя 75% оксида алюминия, восстанавливаются при более высокой температуре относительно образцов с содержанием оксида алюминия 5%, что связано с более сильным взаимодействием активной фазы и носителя.

- Плазмохимическая обработка образцов способствует частичному восстановлению меди на поверхности

Список литературы

1. Denise, B., & Sneed, R. P. A. (1986). Oxide-supported copper catalysts prepared from copper formate: Differences in behavior in methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ mixtures. *Applied Catalysis*, 28(C), 235–239. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82507-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82507-5)
2. Chinchin, G. C., Waugh, K. C., & Whan, D. A. (1986). The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1–2), 101–107. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81226-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81226-9)
3. Poreddy, R., Engelbrekt, C., & Riisager, A. (2015). Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air. *Catalysis Science & Technology*, 5(4), 2467–2477. <https://doi.org/10.1039/C4CY01622J>
4. Mistry, H., Varela, A. S., Bonifacio, C. S., Zegkinoglou, I., Sinev, I., Choi, Y. W., Kisslinger, K., Stach, E. A., Yang, J. C., Strasser, P., & Cuenya, B. R. (2016). Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nature Communications* 2016 7:1, 7(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms12123>
5. Christoforidis, K. C., & Fornasiero, P. (2019). Photocatalysis for Hydrogen Production and CO₂ Reduction: The Case of Copper-Catalysts. *ChemCatChem*, 11(1), 368–382. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201801198>
6. Kaur, N. (2018). Copper Catalysts in the Synthesis of Five-membered N-polyheterocycles. *Current Organic Synthesis*, 15(7), 940–971. <https://doi.org/10.2174/1570179415666180815144442>
7. Evans, D. A., Miller, S. J., & Lectka, T. (1993). Bis(oxazoline)copper(II) Complexes as Chiral Catalysts for the Enantioselective Diels-Alder Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6460–6461. https://doi.org/10.1021/JA00067A091/SUPPL_FILE/JA6460.PDF
8. Johnson, J. S., & Evans, D. A. (2000). Chiral bis(oxazoline) copper(II) complexes: Versatile catalysts for enantioselective cycloaddition, aldol, Michael, and carbonyl ene reactions. *Accounts of Chemical Research*, 33(6), 325–335. <https://doi.org/10.1021/AR960062N/ASSET/IMAGES/LARGE/AR960062NF8.JPEG>
9. Nagaraja, B. M., Siva Kumar, V., Shashikala, V., Padmasri, A. H., Sreevardhan Reddy, S., David Raju, B., & Rama Rao, K. S. (2004). Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1–2), 339–345. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2003.11.046>
10. Wang, Z., Liu, Q., Yu, J., Wu, T., & Wang, G. (2003). Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods. *Applied Catalysis A: General*, 239(1–2), 87–94. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00421-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00421-0)
11. Pampararo, G., Garbarino, G., Riani, P., Villa García, M., Sánchez Escribano, V., & Busca, G. (2020). A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over supported copper catalysts: Catalytic activity, deactivation and regeneration. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117710. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117710>

12. Petrolini, D. D., Cassinelli, W. H., Pereira, C. A., Urquieta-González, E. A., Santilli, C. v., & Martins, L. (2019). Ethanol dehydrogenative reactions catalyzed by copper supported on porous Al–Mg mixed oxides. *RSC Advances*, 9(6), 3294–3302. <https://doi.org/10.1039/C8RA10076D>
13. Chen, H. W., White, J. M., & Ekerdt, J. G. (1986). Electronic effect of supports on copper catalysts. *Journal of Catalysis*, 99(2), 293–303. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90354-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90354-4)
14. Zhang, M., Zhao, Y., Liu, Q., Yang, L., Fan, G., & Li, F. (2016). A La-doped Mg–Al mixed metal oxide supported copper catalyst with enhanced catalytic performance in transfer dehydrogenation of 1-decanol. *Dalton Transactions*, 45(3), 1093–1102. <https://doi.org/10.1039/C5DT03217B>
15. Carabineiro, S. A. C., Konsolakis, M., Marnellos, G. E. N., Asad, M. F., Soares, O. S. G. P., Tavares, P. B., Pereira, M. F. R., de Melo Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2016). Ethyl Acetate Abatement on Copper Catalysts Supported on Ceria Doped with Rare Earth Oxides. *Molecules* 2016, Vol. 21, Page 644, 21(5), 644. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES21050644>
16. Sato, A. G., Volanti, D. P., de Freitas, I. C., Longo, E., & Bueno, J. M. C. (2012). Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. *Catalysis Communications*, 26, 122–126. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2012.05.008>
17. Wang, Q. N., Shi, L., Li, W., Li, W. C., Si, R., Schüth, F., & Lu, A. H. (2018). Cu supported on thin carbon layer-coated porous SiO₂ for efficient ethanol dehydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, 8(2), 472–479. <https://doi.org/10.1039/C7CY02057K>
18. Пылинина, А. И., Доброва, Е. П., Михаленко, И. И., & Ягодковская, Т. В. (2005). Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2. *Журнал Физической Химии*, 79(4), 650–655. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9138851>
19. Tada, S., Oshima, K., Noda, Y., Kikuchi, R., Sohmiya, M., Honma, T., & Satokawa, S. (2019). Effects of Cu Precursor Types on the Catalytic Activity of Cu/ZrO₂ toward Methanol Synthesis via CO₂ Hydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(42), 19434–19445. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B03627>
20. Zhang, S., Chen, C. Y., Jang, B. W. L., & Zhu, A. M. (2015). Radio-frequency H₂ plasma treatment of AuPd/TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Catalysis Today*, 256(P1), 161–169. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.04.002>
21. Yagodovskii, V. D. (2015). Modifying the catalytic and adsorption properties of metals and oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(11), 2022–2031. <https://doi.org/10.1134/S0036024415110230/METRICS>
22. Sagar, G. V., Rao, P. V. R., Srikanth, C. S., & Chary, K. V. R. (2006). Dispersion and Reactivity of Copper Catalysts Supported on Al₂O₃–ZrO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(28), 13881–13888. <https://doi.org/10.1021/JP0575153>