

УДК 541.124:547.261:546.56'984

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА Cu- И Pd–Cu-КАТАЛИЗАТОРАХ¹

© 2020 г. R. Ciesielski^{a, *}, O. Shtyka^a, M. Zakrzewski^a, J. Kubicki^a, W. Maniukiewicz^a, A. Kedziora^a, T. P. Maniecki^a

^aLodz University of Technology, 116 Zeromskiego Str., 90-924 Lodz, Poland

*e-mail: radoslaw.ciesielski@p.lodz.pl

Поступила в редакцию 06.12.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Традиционным методом пропитки приготовлены монометаллические медные и биметаллические палладий-медные катализаторы, нанесенные на ZnO–Al₂O₃, CeO₂–Al₂O₃ и ZrO₂–Al₂O₃, и исследована их активность в реакции синтеза метанола. Реакцию проводили в безградиентном реакторе при повышенном давлении (3.5 МПа) и температуре 220°С. Для исследования физико-химических свойств приготовленных катализаторов использованы следующие методы: определение поверхности по БЭТ, ТПВ-H₂, ТПД-NH₃, РФА, СЭМ с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) и Фурье-ИКС. Результаты, полученные с помощью РФА и СЭМ-ЭДС, показали, что при активации биметаллических катализаторов образуется сплав Pd–Cu. Сделан вывод, что с присутствием этого сплава связана повышенная активность и селективность катализаторов в исследованной реакции. Среди изученных катализаторов наиболее высокая скорость образования метанола наблюдается в присутствии системы 2% Pd–20% Cu/ZnO–Al₂O₃. На основании результатов измерения Фурье-ИКС-спектров выдвинуто предположение, что молекулы водорода диссоциативно адсорбируются на поверхности металлической меди с образованием атомарного водорода, что способствует усилению эффекта спилловера водорода на границе раздела металл–носитель. В отличие от водорода, CO₂ адсорбируется на кислородных вакансиях носителя с образованием карбонатов, которые в дальнейшем подвергаются гидрированию до метанола.

Ключевые слова: синтез метанола, гидрирование CO₂, палладий-медные катализаторы, Pd–Cu-сплав, бинарные оксиды, реакционноспособные интермедиаты

DOI: 10.31857/S0453881120040036

Mechanistic Studies of Methanol Synthesis Reaction over Cu and Pd–Cu Catalysts

R. Ciesielski^{1, *}, O. Shtyka¹, M. Zakrzewski¹, J. Kubicki¹, W. Maniukiewicz¹, A. Kedziora¹, and T. P. Maniecki¹

¹Lodz University of Technology, 116 Zeromskiego Street, 90-924 Lodz, Poland

*e-mail: radoslaw.ciesielski@p.lodz.pl

Monometallic copper and bimetallic palladium–copper catalysts supported on ZnO–Al₂O₃, CeO₂–Al₂O₃ and ZrO₂–Al₂O₃ were prepared by conventional impregnation method and tested in the methanol synthesis reaction in a gradientless reactor under elevated pressure (3.5 MPa) at 220°C. The physicochemical properties of prepared catalytic systems were studied using BET, TPR-H₂, TPD-NH₃, XRD, SEM-EDS and FT-IR techniques. The results of XRD and SEM-EDS measurements showed the formation of Pd–Cu alloy during the activation of bimetallic catalysts. It was found that the formed alloy was responsible for the improved activity and selectivity of catalysts in the studied reaction. Among investigated catalysts, the highest formation rate of methanol was observed with 2% Pd–20% Cu/ZnO–Al₂O₃ system. Based on the results of FT-IR measurements it can be concluded that hydrogen molecules adsorb dissociatively on the metallic copper surface to form hydrogen atoms, increasing the hydrogen spillover effect on the metal–support interface. In contrast, CO₂ adsorb on the oxygen vacancies of the support to form carbonates, which can further undergo hydrogenation to methanol.

Keywords: methanol synthesis, CO₂ hydrogenation, palladium–copper catalysts, Pd–Cu alloy, binary oxide, reactive intermediates

¹ Полная версия статьи будет опубликована в “Kinetics and Catalysis” №4, 2020.

Обозначения: RWGS – реакция, обратная паровой конверсии CO, TPR-H₂ – температурно-программируемое восстановление водородом, TCD – детектор по теплопроводности, TPD-NH₃ – температурно-программируемая десорбция аммиака, SEM – сканирующая электронная спектроскопия, EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, GC – газовая хроматография, XRD – рентгенофазовый анализ, FT-IR – преобразование Фурье-инфракрасная спектроскопия.