



Златни катализатори в реакции, важни за екологията

Ю. Кълвачев, В Костов-Китин

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София,
e-mail: kalvachev@clmc.bas.bg, vkytin@clmc.bas.bg

Дълго време златото е считано за каталитично неактивно. Когато е нанесено като фини наноразмерни частици върху подходящи носители, то притежава изключително висока каталитична активност за много реакции важни за екологията, като: окисление на въглероден оксид, селективно и пълно окисление на въглеводороди, адсорбция и редукция на азотни оксиди и др. При това реакциите протичат при температури, пониски от тези, провеждани с други катализатори (Nagata, 1997a; 1997b). В настоящата работа е акцентирано на селективното окисление на въглеводороди и адсорбцията на азотен оксид.

Процесът на превръщане на въглеводороди в кислородсъдържащи вещества с използване на кислород за окислител е много важен и дава доста предимства на съвременната химична индустрия. Да се произведат алкохоли, алдехиди и кетони директно от наситени въглеводороди или пък епоксиди директно от ненаситени въглеводороди се счита за трудно и с някои малки изключения не е постигано в промишлени условия. Само циклохексанол и циклохексанон се произвеждат индустриално от циклохексан, при използването на кислород като окисляващ агент. При ненаситените въглеводороди такъв пример е етиленът. Индустриално от него се произвежда етиленов оксид в едностепенен процес с кислород от въздуха. Получаването на други епоксиди в едностепенен процес обаче досега не е постигнато. В литературата са описани някои техники за конверсия на наситени въглеводороди в алкохоли и кетони с помощта на кислород. Те са осъществени при температури над 200 °С и продуктите на парциалното окисление са по-скоро междинни и бързо се превръщат в продукти на пълно окисление – въглероден диоксид и вода.

Редукцията на азотни оксиди (NO_x) е едно от големите предизвикателства от екологична гледна точка. Ето защо този процес се изучава интензивно от множество академични групи, както и от индустриални научни лаборатории. Голям набор от катализатори са

повече или по-малко активни за селективната редукция на NO_x. Системата V₂O₅-TiO₂ (понякога с добавки) се използва при температури над 300°C с амоняк като редуциращ агент (Bosch *et al.*, 1988). Много други системи на основата на медта и хрома показват добра каталитична активност. Неотдавна бе показано подобрене на свойствата на катионообменени зеолити (например с Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) при тази реакция (Iwamoto, 1996; Kikuchi *et al.*, 1996; Burch *et al.*, 1994; Itri *et al.*, 1993). Много надежди напоследък са свързани със зеолитите, защото те запазват активността си дори в присъствието на голямо количество вода. Типичен пример за това е Cu-ZSM-5 (Held *et al.*, 1990; Iwamoto *et al.*, 1991).

Целта на настоящата работа е да бъде представено изследването на каталитичната активност на злато, нанесено върху мезопорест титансъдържащ MCM-41, за епоксидиране на пропилен. Проведени са и опити за използването на Au/Ti-MCM-41 за окисление на пропан до ацетон и изобутен до *t*-бутанол в поточна система със смес от кислород и водород.

Чрез използването на инфрачервена спектроскопия са събрани данни за повърхностните частици, които се образуват по време на адсорбцията на азотен оксид върху злато, нанесено на титаносиликати ETS-4 и ETS-10. По този начин може да бъде хвърлена светлина върху механизма на редукция на NO_x.

Експериментална част

Материали

Титаносиликатите са синтезирани чрез използване на SiO₂ (Sigma), TiCl₄ (Fluca), NaOH (Merck) и дестилирана вода. Синтезните гели са приготвени чрез смесване на алкалния разтвор с хидролизиран TiCl₄, загрят почти до кипване. Сместа е хомогенизирана при стайна температура за 60 min с механична бъркалка. След това геллите са изсипвани в тефлонови автоклави. Кристализацията е извършвана в статични усло-

вия при 200°C за 24 часа. Автоклавите са охлаждани, продуктът е промиван с дестилирана вода и сушен при 100°C. Златото е нанасяно чрез утаяване на Au(OH)₃ върху титаносиликатите при pH 7 във воден разтвор на H₂SO₄. По този начин златните частици са равномерно диспергирани върху носителя с основен диаметър около 2 nm.

Каталитична активност

Каталитичната активност на образците е измерена в поточен реактор при атмосферно налягане в температурен интервал 50–150°C. Образците се пресяват до фракция 44–125 μm (70 и 120 меш). Катализаторите се обработват със смес от O₂:Ar (1:7) при 300°C за 1 час. Газова смес от въглеродород, кислород, водород и аргон за разредител, (HC:O₂:H₂:Ar = 1:1:1:7) преминава през реактора където е разположен катализатора със скорост 4 000 ml на час. Продуктите се анализират с помощта на газова хроматография.

Инфрачервена спектроскопия

In situ инфрачервената кювета е с прозорци от CaF₂. Пресовани таблетки (6 mg/mm²) от образците се поставят в нея и се активират при 250°C във вакуум преди адсорбцията. Използван е инфрачервен спектрофотометър Bruker IFS 66 V с MCT детектор.

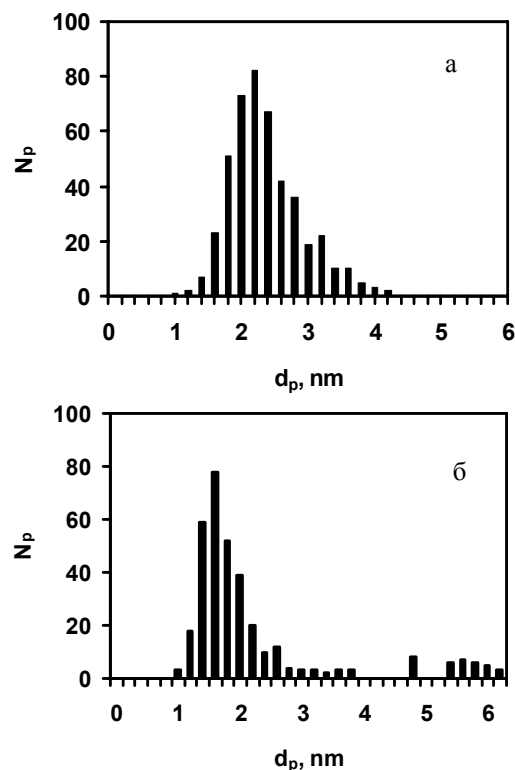
Резултати и обсъждане

В табл. 1 са представени данните за селективността по отношение на пропиленовия оксид (ПО), конверсията на пропилен и на водород при реакцията на пропилен с кислород и водород върху Au/Ti-MCM при 50 и 100°C. Конверсията на пропилен е около 1–2%, но селективността към пропиленов оксид е доста висока, в повечето случаи над 90%. Въглероден диоксид е основният страничен продукт.

Най-активният катализатор в тази реакция е Au/Ti-MCM със съотношение Ti/Si = 2.8/100. Образец със същото съдържание на злато, нанесено на силициев MCM, който не съдържа титан, е каталитично неакти-

Таблица 1. Окисление на пропилен върху Au/Ti-MCM

съотнош. Ti/Si	T °C	съдърж. на Au	селективност ПО	конверсия пропилен	конверсия водород	
2.0/100	50	1.1	97	0.45	18	
		2.8/100	0.9	96	0.65	9
		1.2	96	0.74	9	
4.8/100	50	1.7	90	1.21	28	
		0.6	91	0.36	11	
		1.8	84	1.01	27	
2.0/100	100	2.6	91	0.36	13	
		2.8/100	1.1	97	1.34	30
		0.9	94	0.96	27	
4.8/100	100	1.2	95	1.75	36	
		1.7	80	1.89	50	
		0.6	80	0.88	47	
2.8/100	100	1.8	69	1.2	55	
		2.6	80	1.13	26	



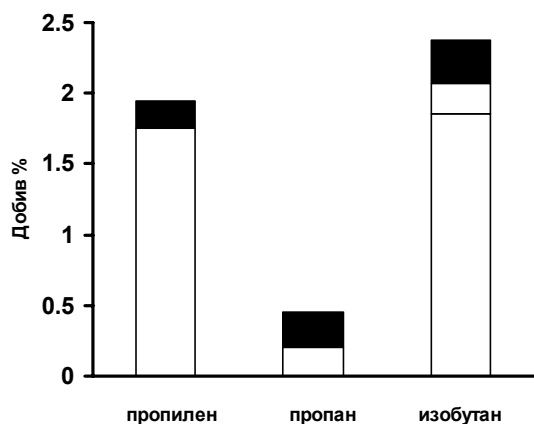
Фиг. 1. Разпределение на размера на частиците на Au/Ti-MCM (Ti/Si = 2.8) преди (а) и след реакция (б); по ординатата - брой на Au частици N_p и по абсцисата - техния диаметър d_p.

вен. Образецът Ti-MCM (2.8/100), върху който не е нанесено злато, е също неактивен при тези реакционни условия. Това означава, че и двата компонента – златото и титанът са необходими за окислението на въглеродородите и най-вероятно има специфично взаимодействие между двата компонента. Такъв синергичен ефект е наблюдаван, когато злато е нанесено върху метални оксиди в реакциите на нискотемпературно окисление на въглероден оксид (Haruta *et al.*, 1993) и конверсия на CO (Vocuzzo *et al.*, 1999).

Разпределението на златните частици по размер на най-активния катализатор преди и след реакцията е показано на фиг. 1 (а и б, респ.). Диаметърът на порите на Ti-MCM е около 2.0–2.5 nm. На фиг. 1а се вижда, че преди реакцията златните частици са хомогенно диспергирани върху носителя със среден диаметър около 2 nm. Разпределението по размер показва, че около 30% от златните частици имат диаметър над 2.5 nm. Това е указание, че част от тях не са разположени вътре в порите на носителя. На фиг. 1б е показано, че частиците, които са извън порите, коагулират по време на реакцията. По-голямата част от златните частици са капсулирани в порите на носителя и са предпазени от коагулиране и необратимо дезактивиране на катализатора.

На фиг. 2 са представени типични данни за реакцията на въглеродороди с кислород и водород върху Au/Ti-MCM при 100°C. Най-добри резултати показва образец със съдържание на злато 1.2% и съотношение Ti/Si = 2.8/100. Продуктите на парциално окисление -

пропиленов оксид от пропилен, ацетон от пропан и *t*-бутанол от изобутен са получени със селективност 95, 48 и 85% при конверсия на въглерода от 1.8; 0.3 и 2.2%, съответно (Kalvachev, 2003).

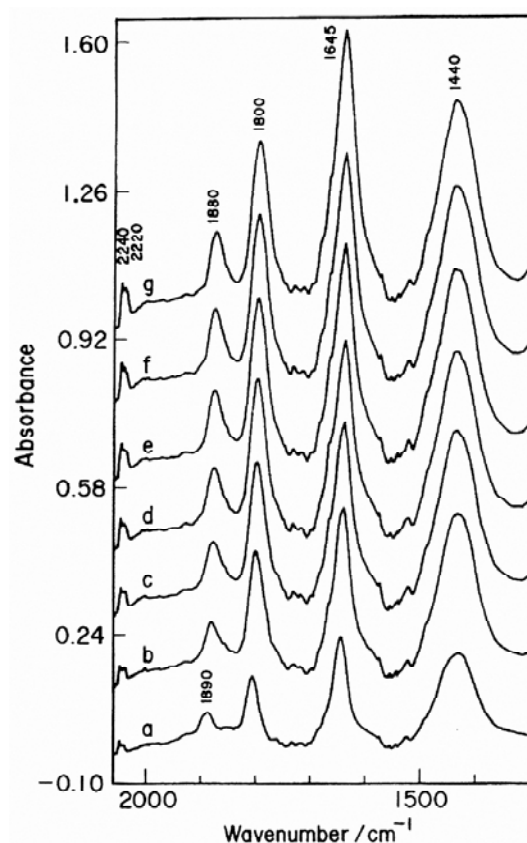


Фиг. 2. Добив на продукти при окислението на пропилен до пропиленов оксид, на пропан до ацетон и изобутен до *t*-бутанол върху Au/Ti-MCM (Ti/Si = 2.8). Основният страничен продукт е въглероден диоксид (в черно).

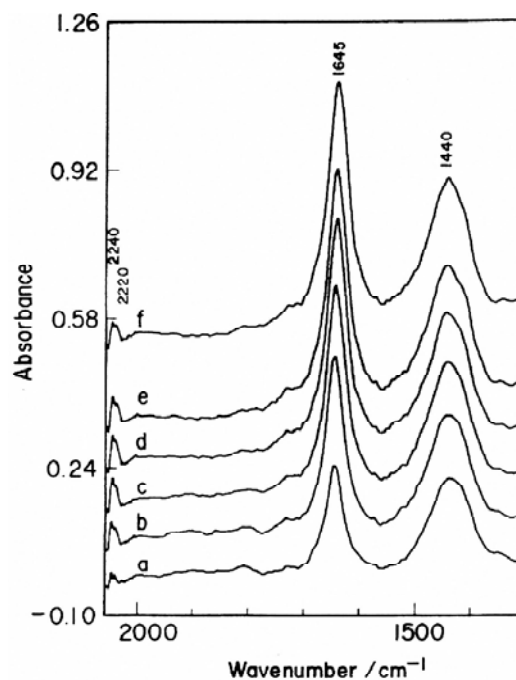
Предполага се, че кислородните молекули се адсорбират върху златото като пероксочастици, което благоприятства дисоциирането на водородните молекули (Naito *et al.*, 1998). Друг факт, подкрепящ това допускание, е, че продуктите са същите като тези, получени при окислението на въглеводороди с водороден пероксид върху Ti-MCM (Corma *et al.*, 1994).

Ефектът на температурата и времето върху инфрачервените спектри на адсорбираните частици при адсорбция на NO върху Au/ETS-10 са показани на фиг. 3 и 4. Ивиците при 1880 и 1800 cm^{-1} се наблюдават само при 100 °C, което е указание, че азотният оксид не е дисоцииран напълно при тази температура. Тези ивици биха могли да се отнесат към адсорбиран NO в Au-NO комплекси по аналогия с NO ивицата върху CuZSM-5. От установеното леко отместване към по-ниските честоти с времето (т.е. от 1890 към 1880 cm^{-1}) може да се заключи, че порядъкът на връзката NO е отслабен, което се дължи на пренос на заряд от Au към NO. Този пренос е почти приключил, тъй като наблюдаваната ивица е с вълново число, малко по-високо от това на свободния азотен оксид – 1876 cm^{-1} . Ивицата при 1800 cm^{-1} може да бъде отнесена към NO^{2-} или към динитрозилов комплекс. NO трудно може да приеме електрон, тъй като последния трябва да отиде на антисвързваща орбитала. Ето защо, най-вероятно това е ивица, дължаща се на динитрозилов комплекс.

Когато температурата се повиши до 200°C, получените спектри остават сходни на тези при 100°C, с изключение на ивиците при 1880 и 1800 cm^{-1} (фиг. 4). Това е още едно доказателство, че ивицата при 1880 cm^{-1} се дължи на слабосвързана частица и бързо се десорбира при повишаване на температурата.



Фиг. 3. Инфрачервени спектри на NO адсорбиран върху Au/ETS-10 при 100°C. Контактно време на NO с образеца а) 5; б) 15; в) 30; д) 45; е) 75; ф) 90; г) 120 min.



Фиг. 4. Инфрачервени спектри на NO, адсорбиран върху Au/ETS-10 при 200°C. Контактно време на NO с образеца а) 5; б) 15; в) 30; д) 45; е) 60; и) 120 min.

Поради това е логично да се предположи, че ивицата при 1800 cm^{-1} се дължи на динитрозилен комплекс (Kalvachev *et al.*, 2004).

Ивицата при 1645 cm^{-1} е в диапазон, типичен за NO_2/NO_3 частици, но е характерична и за вода. Последната може да се образува от хидроксилните групи на титаносиликатите. Съпадението на някои от ивиците е една от трудностите, които могат да възникнат при интерпретацията на спектрите.

Ивицата при 1440 cm^{-1} се отнася за NO_2^- частици, адсорбирани върху титан. В литературата тя е описана за нитро-нитрито частица, наблюдавана при адсорбция върху TiO_2 и TS-1. Частици, свързани през кислороден атом се наричат нитрито, а тези през азотен – нитро частици. Адсорбцията може да бъде осъществена върху два метални атома (т. нар. “мостови частици”) или върху един метален атом.

Заклучение

При нанасянето чрез утаяване на злато върху титаносиликати се получават катализатори, при които златните частици са финодиспергирани върху носител с среден диаметър 2 nm . Тези катализатори са активни за едностайдно окисление на алифатни въглеводороди в газова фаза с използване на кислород. Селективно се окисляват пропилен до пропиленов оксид, пропан до ацетон и изобутен до *t*-бутанол. Счита се, че активността на тези катализатори се дължи на синергичния ефект между златото и титана.

С помощта на инфрачервена спектроскопия е изучена адсорбцията на азотен оксид върху наноразмерни златни катализатори. Наблюдавани са различни мононитрозилни и динитрозилни адсорбирани частици, както и нитро и нитро-нитрито комплекси.

Проследено е влиянието на времето и температурата върху стабилността на тези частици, което допринася за изясняване на механизма на адсорбция на азотен оксид.

Литература

- Boccuzzi, F., A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova. 1999. Water-gas shift reaction over gold catalysts. - *Journal of Catalysis*, 188, 176-183.
- Bosch, H., F. Janssen. 1988. Reduction of nitrogen oxides using ammonia. - *Catalysis Today*, 2, 369-379.
- Burch, R., S. Scire. 1994. Catalytic application of zeolites. - *Applied Catalysis, B:Environmental*, 3, 295-318.
- Coma, A., M. Navarro, J. Perez-Pariente. 1994. Cu-ZSM-5 as a catalyst for DeNOx process. - *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 147-148.
- Haruta, M. 1997a. Hydrogen peroxide decomposition on highly dispersed gold catalysts. - *Catalysis Today*, 36 153-162.
- Haruta, M. 1997b. Effect of support on the oxidation of propylene over gold catalysts. - *Catal.Surv.Japan* 1, 61-78.
- Haruta, M., S. Tsubota, A. Ueda, H. Sakurai. 1993. New aspects of spillover effect in Catalysis. - *Journal of Catalysis*, 178, 566-573.
- Held, W., A. Koenig, T. Richter, L. Puppe. 1990. Reduction of NOx by using zeolites. - *Society of Automotive Engineering Paper* 57, 236-241.
- Itri, J., W. Sachtler. 1993. DeNOx process in the presence of large amount of water. - *Applied Catalysis, B:Environmental*, 2, L7-L15.
- Iwamoto, M. 1996. Reduction of NO with MeOH over Au/Al₂O₃ related catalysts. - *Catalysis Today*, 29, 29-35.
- Iwamoto, M., H. Hamada. 1991. Cu-ZSM-5 zeolite in reduction of NO. - *Catalysis Today*, 10, 57-71
- Kalvachev, Yu. 2003. Oxidation of hydrocarbons over nanosized gold catalysts. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 3, 45-47.
- Kalvachev, Yu, V. Kostov-Kytin, H. Papp. 2004. IR investigation of NO adsorption over nanosized gold deposited on titanosilicates ETS-4 and ETS-10. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 4, 168-171.
- Kikuchi, E., M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto. 1996. Co-ZSM-5 zeolite preparation and its catalytic activity at low temperature. - *Journal of Catalysis*, 161, 465-470.
- Naito, S., M. Tanimoto. 1998. Mechanism of oxidation of hydrocarbons over gold catalysts. - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 832-834.