

Е.С. Севергина, А.А. Курникова, Р.Н. Румянцев, Т.Ю. Осадчая,
Т.Н. Борисова, А.В. Афинеевский
Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В химической промышленности метанол используется в производстве формальдегида, ароматических соединений, этилена, уксусной кислоты и других химических продуктов [1].

В промышленности метанол производят из синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$), для получения которого, в основном, используется природный газ. Сам процесс синтеза метанола проводят при температуре 200-300 °С и давлении 5-10 МПа на $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах [2,3]. На российских предприятиях, выпускающих метанол широко использовались катализаторы следующих фирм: «Johnson Matthey» (Великобритания), «Haldor Topsoe» (Дания), «Clariant» (Германия), которые на сегодняшний день являются ведущими фирмами-производителями катализаторов синтеза метанола. В связи с этим импортзамещение и развитие собственного производства катализаторов для синтеза метанола имеют стратегическое значение, как для химической промышленности России, так и для ее экономики.

Важную роль в катализе играют адсорбционные свойства используемых катализаторов и активные центры поверхности.

В работе изучены адсорбционные свойства катализатора ММ с помощью методов термопрограммированной десорбции (ТПД) CO_2 и комплекса синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. В таблице 1 приведен элементный состав исследуемого катализатора.

Таблица 1 – Элементный состав катализатора синтеза метанола

| Элемент Содержание, % | Cu | Zn | O | Al |
|-----------------------------|-------|-------|-------|------|
| ММ | 55.39 | 21.96 | 19.75 | 2.90 |

На рис.1 представлены термосорбционные спектры CO_2 , обработкой которых получены данные по значениям энергии активации и произведен расчет количества основных центров. Установлено, что температурные максимумы, снятые при разных скоростях нагрева спектров, располагаются: $T_1(10^\circ\text{C}/\text{мин}) = 75^\circ\text{C}$, $T_2(15^\circ\text{C}/\text{мин}) = 80^\circ\text{C}$, $T_3(20^\circ\text{C}/\text{мин}) = 82^\circ\text{C}$, $T_4(25^\circ\text{C}/\text{мин}) = 84^\circ\text{C}$, $T_5(30^\circ\text{C}/\text{мин}) = 89^\circ\text{C}$.

Используя координаты Киссенджера, получили линейную зависимость. Тангенс угла наклона данной кривой позволил рассчитать энергию активации процесса адсорбции диоксида углерода, которая составила 80,38 кДж/моль.

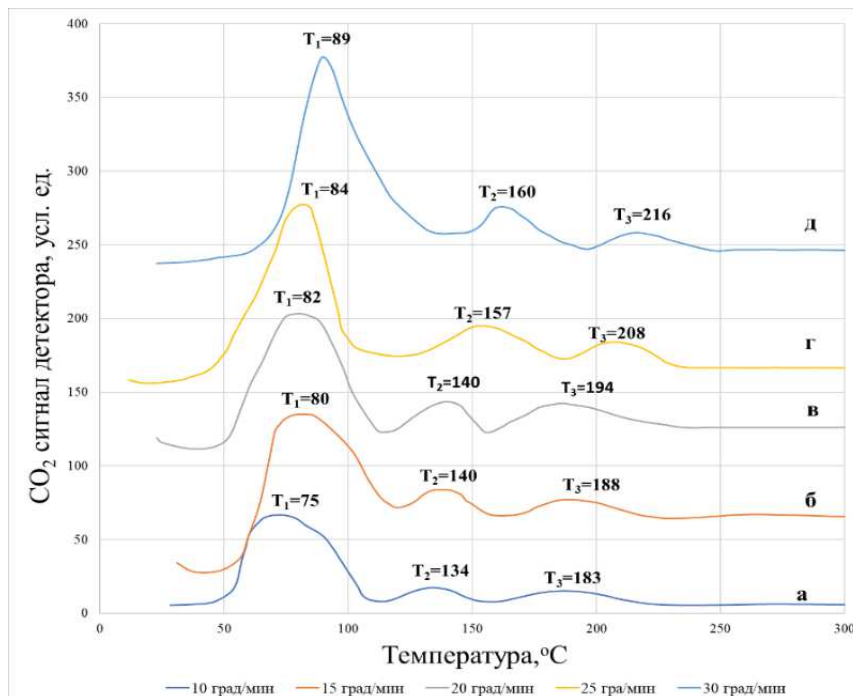


Рисунок 1 – Термосорбционные спектры CO₂ на катализаторе ММ, снятые со скоростью нагрева материала а) 10 °С/мин, б) 15 °С/мин, в) 20 °С/мин, г) 25 °С/мин, д) 30 °С/мин

Величина общей основности (табл.2) при разных скоростях нагрева для меняются незначительно и лежит в пределах $1,5 \cdot 10^{18}$ ед/м².

Таблица 2 – Содержание основных центров на поверхности катализатора ММ

| Скорость нагрева β , °С/мин | Общая основность, соответствующая $\sum N_{(i-j)} 10^{-18}$, ед/м ² |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 10 | 1,521 |
| 15 | 1,481 |
| 20 | 1,640 |
| 25 | 1,593 |
| 30 | 1,618 |

Экспериментальные данные, представленные в таблице 3, позволяют утверждать, что на поверхности катализатора присутствуют как молекулярные, слабосвязанные формы водорода, так и атомарные ионизированные - прочносвязанные, с температурами десорбции до 450 °С [4].

Таблица 3 – Материальный баланс каталитических систем, насыщенных водородом

| Компоненты каталитической системы | Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м. | Количество компонентов каталитической системы, мг |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| | | ММ |
| H ₂ | 1 | $5.36 \cdot 10^{-7}$ |
| | 2 | $2.87 \cdot 10^{-6}$ |
| H ₂ O | 8 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| | 16 | $1.95 \cdot 10^{-1}$ |
| | 17 | 3.991 |
| | 18 | 17.336 |
| | 19 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ |
| | 20 | $5.25 \cdot 10^{-2}$ |
| | 32 | $4.27 \cdot 10^{-1}$ |
| O ₂ | 33 | $4.2 \cdot 10^{-4}$ |
| | 34 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ |
| Катализатор | | 23.88 |
| Итого | | 45.9 |

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Zangeneh F.T., Sahebdehfar S., Ravanchi M.T. Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: An approach to clean development mechanism // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2011. – V. 20. – N 3. – P. 219-231
2. Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г., Шепелев Е. Т. Технология синтетического метанола. Химия. – 1984. – 240 с.
3. Румянцев, Р. Н., Батанов, А. А., Ильин, А. А. и др. Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 56-64
4. Smirnov D. V., Rumyantsev R. N., Prozorov D. A. и др. Content and forms of adsorbed hydrogen on methanol synthesis catalysts CuO/ZnO/Al₂O₃ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 102-110.