

УДК 666.64:661.18.05

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

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

Метанол – является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Производство метанола развивается бурными темпами за счет постоянного расширения области применения, от автопрома до химической промышленности [1].

Технологии получения метанола основаны на переработке синтез-газа с использованием медьсодержащих катализаторов [2]. Данные катализаторы позволяют проводить процесс синтеза метанола при температуре 200-300°C и давлении 5-10 МПа [3]. Стоит заметить, что катализаторы синтеза метанола получают методом осаждения, который на сегодняшний день является традиционным и широко используемым. Альтернативой методу осаждения является механохимический синтез.

Традиционный набор характеристик катализаторов и адсорбентов на основе металлов и их оксидов включает: удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор по радиусу, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), морфологию поверхности, фазовый состав поверхностных слоев гранулы катализатора [4].

Целью данной работы является изучение процесса формирования структуры катализатора синтеза метанола состава $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при механохимическом синтезе из оксидных материалов.

В ходе исследования была синтезирована серия основных компонентов катализатора синтеза метанола из различных оксидов металлов. Для данной задачи были выбраны следующие соединения: ZnO , CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде порошков с плотностью 0,745, 1,9 и 1,2 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно.

Механохимический синтез проводили в мельнице планетарного типа «Активатор-2SL». Характеристики: скорость вращения центральной оси – 828 об/мин (мин); скорость вращения барабанов – 1242 об/мин; соотношение радиусов (центрального и барабанов) – 1,5; радиус планетарного вращения – 52,5 мм; внутренний радиус барабанов – 35 мм.; объем барабанов – 220 см^3 ; потребляемая мощность – 1,7 кВт. Мелющие тела: малые мелющие тела диаметром 3 мм и мас-

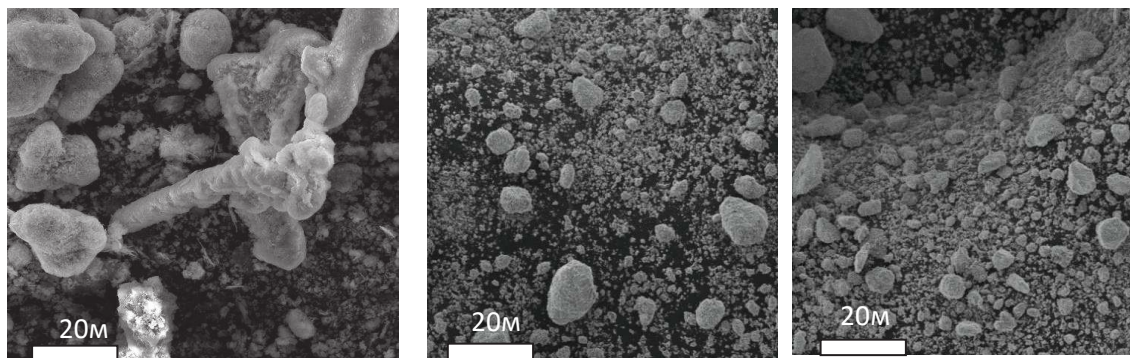
сой 0,499 г; большие мелющие тела диаметром 8 мм и массой 2,713 г. Загрузка в каждом барабане мелющих тел: малые мелющие тела – 90 шт., большие мелющие тела – 90 шт. Масса измельчаемого материала 15 г. Продолжительность обработки каждый раз составляла 3 мин.

В таблице 1 приведен состав синтезированных образцов.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых образцов

№ образца	Массовое содержание оксидов, %		
	ZnO, %	CuO, %	γ -Al ₂ O ₃ , %
1	–	–	100
2	–	100	–
3	100	–	–
4	30	70	–
5	–	70	30
6	80	–	20
7	35	55	10

На рис. 1 представлены микрофотографии исследуемых образцов. При сравнении результатов анализа промышленного образца, полученного методом соосаждения и двух опытных образцов, полученных механохимически, при разном ускорении мелющих тел (21,1 g и 58,7g), четко прослеживается влияние метода синтеза на морфологию.



a

б

в

Рисунок 1 – Микрофотографии исследуемых образцов (размер видимой области 157 нм, ускоряющее напряжение 5 кВ) *a* – промышленный образец; *б* – синтезированный механохимически (21,1g); *в* – синтезированный механохимически (58,7g)

В табл. 2 приведены основные данные о структуре и физико-химических свойствах исследуемых оксидных систем.

Таблица 2 – Физико-химические свойства исследуемых образцов

№ образца	Физико-химические свойства образцов при разном ускорении мелющих тел									
	21,1g					58,7g				
	ρ , см ³ /Г	$S_{уд}$, м ² /Г	d_1 , Å	d_2 , Å	ОКР, нм	ρ , см ³ /Г	$S_{уд}$, м ² /Г	d_1 , Å	d_2 , Å	ОКР, нм
1	0,8	280	–	–	Аморф	0,825	295	–	–	Аморф
2	2,06	14,2	2,46	–	20,2	1,88	13	2,52	–	24,5
3	1,86	8,7	–	2,47	36,3	2,05	10,96	–	2,48	29,3
4	2,1	13,9	2,47	2,53	34,8	1,94	11,9	2,47	2,60	38
5	1,27	32,2	2,46	–	39,8	2,05	18,6	2,46	–	8,9
6	1,47	62,5	–	2,47	37,2	1,57	67,8	–	2,47	29,3
7	1,7	16,2	2,47	2,47	30,4	1,78	12,8	2,47	2,60	27,9

ρ – насыпная плотность;
 $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности;
 d_1 – межплоскостное расстояние, отвечающее основному рефлексу за оксид меди;
 d_2 – межплоскостное расстояние, отвечающее основному рефлексу за оксид цинка.

В работе показана принципиальная возможность создания одностадийных методик синтеза оксидных катализаторов состава CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃, максимально близких, по своей структуре и физико-химическим свойствам, к катализаторам процесса синтеза метанола, используемым в промышленности.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы. – 2011. – № 9. – С. 18-23.
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. Смирнов Д. В., Прозоров Д. А., Румянцев Р. Н. и др. Формирование структуры CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ катализатора процесса синтеза метанола при механохимическом синтезе // Стекло и керамика. – 2022. – Т.95. – № 1. С. 51-58.