

НАНОФАЗНЫЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ СО И Н₂

Г.Е. Ергазиева^{1,3}, Б.Т. Ермагамбет², Ж. Касенова², К. Досумов¹

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Институт химии угля и технологии, г. Нур-Султан, Казахстан

³Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Дата поступления:

5 декабря 2019

Принято на печать:

10 января 2020

Доступно онлайн:

19 марта 2020

УДК: 54-44; 546.7; 546.11

АННОТАЦИЯ

Синтезированы оксидные катализаторы с низким содержанием активных компонентов (3 масс.% Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃ и 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃) для превращения синтез-газа в спирты. Определено, что модифицирование 3 масс.% CuO/Al₂O₃ оксидом цинка по сравнению с оксидом никеля приводит к повышению его текстурных характеристик. Удельная поверхность катализатора повышается 174,9 до 176,7 м²/г. В составе 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃ катализатора образуются наночастицы с размерами ≈ 5-7 нм. При проточном режиме проведения процесса (P = 10-20 атм, T = 200-290 °C, соотношение СО:Н₂ = 1:2) на нанофазном 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃ катализаторе за один проход образуются метанол и этанол с суммарным содержанием в жидких продуктах реакции 10-12 об.%.

Ключевые слова: синтез-газ, катализатор, наночастицы, метанол, этанол.

Введение

Ископаемые ресурсы в настоящее время представляют собой основной источник энергии для бытового и промышленного использования. Общее дневное потребление нефти достигло 100 миллионов баррелей нефти во всем мире в третьем квартале 2016 года [1]. По данным [2], деятельность на нефтяном месторождении неизменно оказывает серьезное разрушительное воздействие на окружающую среду, создавая большое количество опасных отходов, которые могут загрязнять водотоки и почвы, выделение газов способствует парниковому эффекту и изменению климата. Глобальные климатические изменения, связанные с выбросом парниковых газов от сжигания ископаемого топлива, безусловно, вызывают международную озабоченность [2]. Поэтому страны Организации экономического сотрудничества и развития постоянно снижают потребление нефти на душу населения в жилищном, коммерческом и сельскохозяйственном секторах [3]. Организация стран-экспортеров нефти (ОПЕК) прогнозирует, что потребление нефти к 2030 году на душу населения будет составлять 1,05 баррелей; в то время как в 2017 году оно составляло 1,21 барреля. С другой стороны ожидается, что спрос на нефть будет расти в странах, не входящих

в ОЭСР, особенно в странах с формирующейся рыночной экономикой, таких как Китай, Индия и Бразилия, и в развивающихся странах Африки, Азии и Латинской Америки [4]. Таким образом, разработка альтернативных процессов для получения устойчивых источников энергии постоянно стимулировалась для удовлетворения растущего спроса на энергию, особенно для крупных городских центров. Жидкое топливо представляет собой наиболее востребованный энергетический ресурс из-за его использования в транспорте. Добыча твердых и газообразных углеводородов и их превращение в жидкие углеводороды через синтез-газ (смесь Н₂ и СО) в течение длительного времени исследовались как способ замены жидкого ископаемого топлива [5]. Синтез газ – газообразная смесь, состоящая из водорода (Н₂) и оксида углерода (СО) в различных соотношениях, может быть использована в качестве исходного сырья для производства топлива и нефтехимических веществ [5]. Синтез-газ традиционно получают из угля, природного газа, остаточных масел, нефти и из других источников. В химической промышленности синтез-газ используется в качестве исходного сырья для получения метилового спирта и синтетического жидкого топлива по методу Фишера-Тропша.

*Ответственный автор

E-mail: ergazieva_g@mail.ru (Ергазиева Г.Е.).

© 2020 Институт проблем горения.
Издательство «Қазақ университеті»

С использованием катализаторов из синтеза газа можно получить метанол и диметиловый эфир (ДМЭ). Метанол используется в качестве чистого жидкого топлива или в смеси с бензином [6]. Кроме того, он является сырьем для синтеза таких продуктов, как метил-трет-бутиловый эфир (около 28%), формальдегид (около 34%), уксусная кислота (около 7%) и других химических веществ, таких как метилакрилат или растворители (около 31%) [7].

Для получения метанола были запатентованы многочисленные катализаторы на основе оксидов цинка, меди, хрома и др. [8-11]. Среди них только медьсодержащие системы оказались достаточно активными в относительно мягких условиях: при температурах 220–270 °С и давлении 5 МПа [10, 11]. В промышленности, в основном, применяют композиты CuO–ZnO, CuO–ZnO–Cr₂O₃, CuO–ZnO–Al₂O₃ [12]. Содержание оксида меди в составе медьцинкалюминиевых и медьцинкхромовых катализаторов составляет от 39,5-86 масс.% [12].

На большинстве заводов по производству метанола таких зарубежных компаний, как Lurgi, Imperial Chemical Industries (ICI), Linde и др. синтез-газ пропускают через реактор с неподвижным слоем CuO–ZnO–Al₂O₃ катализатора под давлением 5–10 МПа при температуре 225–300 °С. Чтобы не допустить перегрева катализатора, синтез метанола ведут при низких конверсиях СО (~10% за проход), с большим числом рециклов синтез-газа, при низкой концентрации метилового спирта в реакционном газе (~6 об.%) [13]. Одним из решений проблемы является применение технологии, в которых используются наноразмерные частицы твердого катализатора, взвешенные в жидкой фазе. К основным недостаткам выше указанных процессов следует отнести высокие энергетические затраты на рециркуляцию газовой смеси и высокое содержание оксидов меди в составе медьцинкового катализатора.

Поэтому разработка нанофазного катализатора с низким содержанием оксида меди, которая позволяет получить метанол с выходом 2-5% за один проход является актуальной задачей.

В данной работе изучено влияние модифицирующих добавок (оксиды никеля и цинка) на активность медного катализатора, а также на его текстурные характеристики. Синтезированные катализаторы исследованы в превращении синтез-газа в спирты (метанол и этанол) в проточном режиме без рецикла газовой смеси (СО и Н₂).

Экспериментальная часть

Катализаторы 3 масс.% Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃ и 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃ были приготовлены методом капиллярной пропитки носителя растворами азотнокислых солей металлов. Водные

растворы солей Cu(NO₃)₂·5H₂O (ГОСТ 1904-19-4), Zn(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 5106-77) и Ni(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 4055-70) были нанесены на носитель (Al₂O₃) методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя. Синтезированные катализаторы были просушены при 300 °С (2 ч) и прокалены при 500 °С в течение 3 часов.

Метод капиллярной пропитки по влагоемкости носителя солями металлов переменной валентности позволит повысить эффективность катализатора благодаря распределению пропитанных активных компонентов по внешней поверхности гранулы носителя в виде «корочки». Данный способ приготовления катализаторов ведет к более легкому взаимодействию исходных реагентов с активными фазами, концентрированных на поверхности носителя [14].

Согласно разработанной методике, перед началом эксперимента медьсодержащие катализаторы были восстановлены в потоке синтез-газа с содержанием Н₂-66 об.% и СО-34 об.% в течении 2 часов при температуре 200 °С.

Модифицированные медьсодержащие катализаторы были исследованы в превращении смеси СО и Н₂ в жидкие углеводороды при режиме проведения процесса (Р-20 атм, Т=200-290°С, соотношение СО:Н₂=1:2) в проточно-каталитической установке высокого давления с объемом реактора 30 см³ (рис.1). Установка состоит из следующих блоков: блок регулятор расхода газов; жидкостной насос; реактор из нержавеющей стали; испаритель (газо-паровой); коммутатор; сепаратор; блок управления.

Реактор изготовлен из нержавеющей стали и размещается вертикально. В поступающий от испарителя поток исходной реакционной смеси подается снизу, проходит между внешней трубой реактора и контейнером с катализатором, после проходит через слой катализатора и выходит снизу. Из реактора поток парогазовой смеси направляется на сепаратор, при этом часть потока через дозирующий вентиль, кран и обогреваемую линию подаются на хроматограф для анализа.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлена зависимость конверсии СО и Н₂ от объемной скорости реакции на катализаторе 3 масс.%Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃ (рис.2).

Исследование 3 масс.%Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃ катализатора в превращении СО и Н₂ показало, что данный катализатор активен при более низких объемных скоростях (рис. 2). Наибольшая конверсия водорода 60% и СО-64% наблюдается при объемной скорости равной 500 ч⁻¹. Увеличение объемной скорости реакции до 5000 ч⁻¹ привело к снижению значения конверсии СО и Н₂ до 1 и 2%, соответственно. Следует отметить, что при данных условиях в

газовых продуктах не наблюдается образование метана. Диоксид углерода образуется в следовых количествах. В качестве жидких продуктов за один проход образуются спирты (MeOH, EtOH), суммарное содержание которых в катализате составляет 7-8 об.%.

Исследование модифицированного оксидом цинка медьсодержащего катализатора в превращении смеси CO и H₂ показало, что при условиях реакции CO:H₂=1:2, P-10 атм, T = 220 °C и объемной скорости 1000 ч⁻¹ конверсия CO составляет 47%, водорода 10%. В жидких продуктах реакции образуются метанол и этанол с суммарным содержанием в катализаторе 10-12 об.%.

Катализаторы были исследованы методами БЭТ, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В таблице 1 представлены текстурные характеристики катализаторов.

Как видно из таблицы 1, модифицирование катализатора 3 масс.% CuO/Al₂O₃ оксидом цинка приводит к незначительному увеличению удельной поверхности катализатора от 174,9 до 176,7 м²/г, тогда как добавление оксида никеля приводит к его снижению до 172,5 м²/г в случае приготовления катализатора методом пропитки носителя по влаге емкости.

Морфологию поверхности катализатора исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3). Из микроснимков видно, что катализаторы 3 масс.%CuO/Al₂O₃, 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/Al₂O₃ и 3 масс.%CuO – 2 масс.%NiO/Al₂O₃ в своем составе имеют частицы разного размера и разной формы. В составе катализаторов присутствуют аморфные частицы, т.е. в этом состоянии могут находиться ультрадисперсные частицы с размерами менее 5 нм. По сравнению с 3 масс.%CuO/Al₂O₃ и



Рис. 1. Автоматизированная проточная каталитическая установка высокого давления (ПКУ-2 ВД).

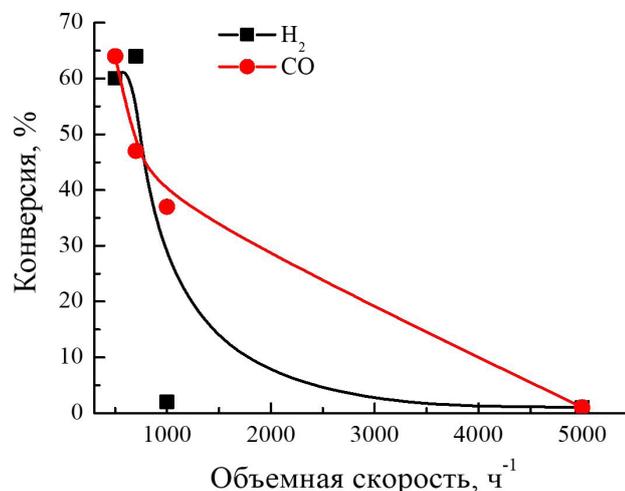


Рис. 2. Влияние объемной скорости реакции на конверсию CO и H₂ на катализаторе 3 масс.%Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃, при T-290 °C, P-20 атм и H₂:CO=2:1.

Таблица 1

Текстурные характеристики катализаторов

Катализаторы, нанесенные на Al_2O_3	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
3 масс.%CuO	174.9	0.075
3 масс.%CuO-2 масс.%NiO	172.5	0.074
3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO	176.7	0.076

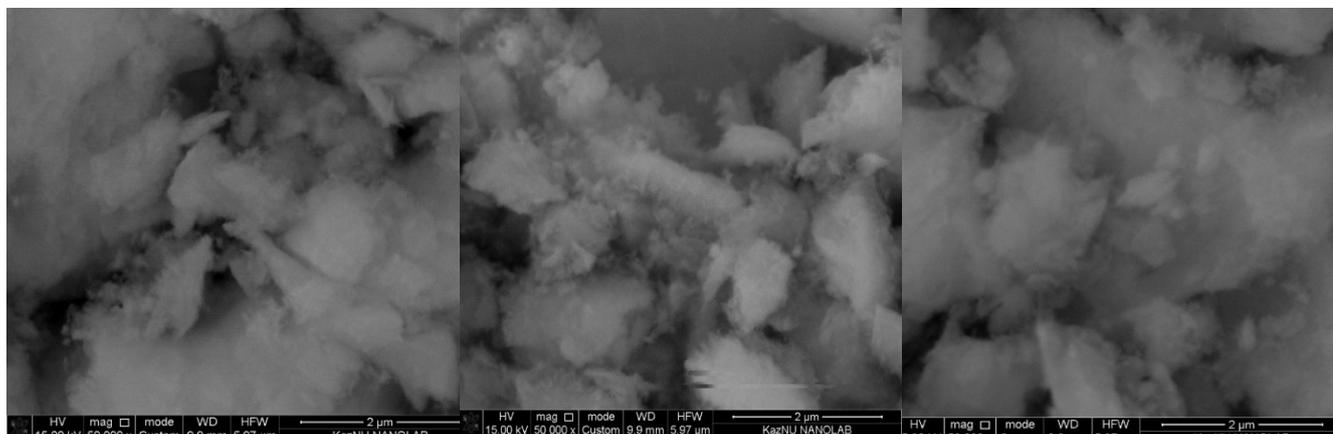
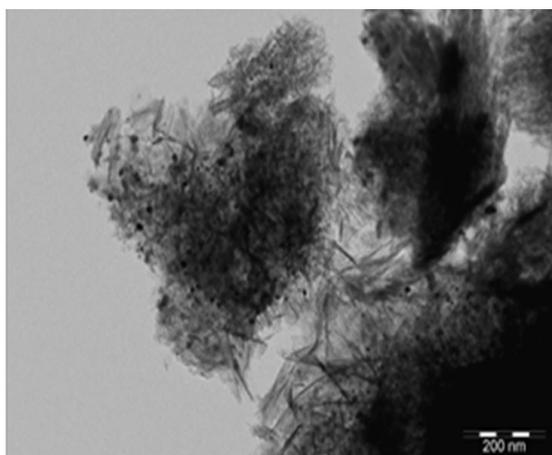
3 масс.% CuO/ Al_2O_3 3 масс.%CuO-2 масс.%NiO / Al_2O_3 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3

Рис. 3. СЭМ микрофотографии катализаторов.

Рис. 4. ПЭМ микрофотография 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3 катализатора.

3 масс.%CuO – 2 масс.%NiO / Al_2O_3 на катализаторе 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3 наблюдается наиболее равномерное распределение аморфных частиц катализатора.

Катализатор 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3 был изучен методом ПЭМ, полученные результаты представлены на рисунке 4.

Из микрофотографий видно, что в составе медно-цинкового катализатора присутствуют наночастицы с размерами $\approx 5-7$ нм.

Таким образом, для разработки эффективного катализатора превращения синтез-газа в спирты методом капиллярной пропитки носителя синте-

зированы катализаторы с низким содержанием активной фазы (3 масс.% Cu-2 масс.%Ni/ Al_2O_3 и 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3). На основании методов ПЭМ, СЭМ и БЭТ установлено, что модифицирование 3 масс.%CuO/ Al_2O_3 оксидом цинка приводит к повышению текстурных характеристик и морфологии катализатора по сравнению с оксидом никеля. Удельная поверхность катализатора повышается 174,9 до 176,7 $\text{м}^2/\text{г}$. В составе 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/ Al_2O_3 катализатора наблюдается наночастицы с размерами $\approx 5-7$ нм. Показано, что повышение удельной поверхности и дисперсности частиц катализатора приводит к увеличению его

активности в изучаемом процессе. Исследование каталитической активности системы 3 масс.%CuO-2 масс.%ZnO/Al₂O₃ в проточном режиме без рециркуляции исходной газовой смеси (CO и H₂) показало, что за один проход образуются спирты (метанол и этанол) с суммарным содержанием в катализате 10-12 об.%.

Благодарность

Работа выполнена в рамках научно-технической программы №263/2018 по теме: «Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела», финансируемой Комитетом науки МОН РК.

Список литературы

- [1]. Асон Т.А. Перспективы развития мирового рынка нефти // Вестник Евразийской науки – 2019 – №2 – С.7-14.
- [2]. Шамраев А.В., Шорина Т.С. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды // ВЕСТНИК ОГУ – 2009 – №6(100) – С. 642-645.
- [3]. Нармбаев М. Республика Казахстан и организация экономического сотрудничества: современное состояние и перспективы взаимодействия // Центральная Азия и Кавказ – 2008-№1 (55) – С. 114-129.
- [4]. Е. Телегина, Г. Халова. Перспективы энергетического сотрудничества ЕАЭС со странами Северо-Восточной Азии // Мировая экономика и международные отношения – 2017 – Т.61, № 4. – С. 50-59.
- [5]. Ковалёв В.Е., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. // Альтернативная энергетика и экология, 2010. – № 6 (86). – С. 20-25
- [6]. Sebastian Verhelst, James WG Turner, Louis Sileghem, Jeroen Vancoillie. Methanol as a fuel for internal combustion engines // Progress in Energy and Combustion Science – 2019 – V.70. – P. 43-88.
- [7]. Газохимия: Учебное пособие – («Высшее нефтегазовое образование») / Лапидус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Голубева И.А. ЦентрЛитНефтеГаз, 2008.
- [8]. Патент Канада № 1335092. Homogeneous catalyst formulations for methanol production. Richard S., Slegeir William A., O'Hare Thomas E. Заявлен 30.6.89. Опубликовано 4.4.95
- [9]. Патент РФ № 2330719. Катализатор для конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропанбутановую фракцию. Ерофеев В.И., Третьяков В.Ф., Коваль Л.М., Тихонова Н.В., Лермонтов А.С., Бурдейная Т.Н. Заявлено 2007.01.09. Опубликовано 2008.08.10.
- [10]. Патент РФ № 2161536. Способ получения катализатора для низкотемпературного синтеза метанола. Юрьева Т.М., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Демешкина М.П., Волкова Г.Г., Итенберг И. Ш., Плясова Л.М. Заявлен 26.03.1997. Опубликовано 10.01.2001.
- [11]. Патент РФ № 2279916. Износоустойчивый медьсодержащий катализатор для низкотемпературного синтеза метанола при высоком давлении. Курылев А.Ю., Мещеряков Г.В. Заявлен 2005.03.14. Опубликовано 2006.07.20. Патент РФ № 2161536.
- [12]. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы-2011 – № 9. – С. 18-23.
- [13]. <http://rccgroup.ru/iu/doc/metanol.pdf>
- [14]. K. Dossumov., G.Ye. Yergaziyeva, L.K. Myltykbayeva, N.A. Asanov. Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas // Theoretical and Experimental Chemistry, May 2016. – Vol. 52. – Issue 2. – P. 119-122.

Nanophase copper-containing catalysts for conversion CO and H₂

G.E. Ergazieva^{1,3}, B.T. Ermagambet², Zh. Kasenova², K. Dossumov¹

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
²Institute of Coal Chemistry and Technology, Nur-Sultan, Kazakhstan

³ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

ANNOTATION

Synthesized oxide catalysts with a low content of active components (3 wt.% Cu-2 wt.% Ni/Al₂O₃ and 3 wt.% Cu-2 wt.% Zn/Al₂O₃) for convert synthesis gas to alcohols. It was determined that the modification of 3 wt.% CuO/Al₂O₃ with zinc oxide in comparison with nickel oxide leads to an increase in its texture characteristics. The specific surface area of the catalyst rises 174.9 to 176.7 m²/g. As a part of 3 wt.% Cu-2 wt.% Zn/Al₂O₃ catalyst, nanoparticles with sizes of \approx 5-7 nm are formed. In the flow mode of the process (P = 10-20 atm, T = 200-290 °C, the ratio of CO:H₂ = 1:2) on the nanophase 3 wt.% Cu-2 wt.% Zn/Al₂O₃ catalyst, methanol and ethanol with a total content of 10-12 vol.% In the reaction products are formed in one pass.

Keywords: synthesis gas, catalyst, nanoparticles, methanol, ethanol.

СО және Н₂ конверсиялауға арналған мыс құрамды нанофазалы катализаторлар

Г.Е. Ерғазиева^{1,3}, Б.Т. Ермагамбет², Ж. Касенова², К. Досумов¹

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²Көмір химиясы және технология институты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³Аль-Фараби атындағы Қазақ Мемлекеттік университеті, Алматы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Құрамында активті компоненттердің мөлшері аз (3 масс.% Cu-2 масс.% Ni/Al₂O₃ и 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃) синтез-газды спирттерге айналдыруға арналған оксидті катализаторлар синтез-

делді. 3 масс.% CuO/Al₂O₃ катализаторын никель оксидімен салыстырғанда мырыш оксидімен модифицирлеу оның текстуралық сипаттамаларының жоғарылауына әкелетіні анықталды. Катализатордың меншікті бетінің ауданы 174,9-дан 176,7 м²/г дейін көтеріледі. 3 масс.%Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃ катализаторының құрамында ≈ 5-7 нм болатын нанобөлшектер пайда болады. Процестің ағынды режимінде (P = 10-20 атм, T = 200-290 °C, CO: H₂ қатынасы 1:2) нанофазалы 3 масс.% Cu-2 масс.% Zn/Al₂O₃ катализаторында бір айналымда реакцияның сұйық өнімдерінде жалпы мөлшері 10-12 көл.% метанол және этанол түзіледі.

Түйінді сөздер: синтез-газ, катализатор, нанобөлшектер, метанол, этанол.