ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Саблин Никита Дмитриевич, студент Сидоров Олег Юрьевич, проф., д-р. техн. наук Аристова Наталья Алексеевна, доц., канд. техн. наук E-mail: sidorov-ou-62@yandex.ru

Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ г. Нижний Тагил, РФ

Аннотация. Для синтеза образцов катализаторов для синтеза метанола были выбраны смешанные оксиды CuO-ZnO (43:53) и CuO-ZnO-Al₂O₃ (66:17:17). Синтез катализаторов был осуществлен по известной методике методом соосаждения. Подробно описана методика получения катализаторов. Для тестирования каталитической активности катализаторы прессовали при давлении 20МПа, полученные таблетки дробили и просеивали для получения фракции 0,8–1,5 мм. Синтезированные образцы катализаторов для синтеза метанола были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Анализ ИК-спектров образцов катализатора показал присутствие на их поверхности молекул координированной воды, свободных гидроксигрупп, а также присутствие гидроксикарбоната металла, образующегося при сорбции углекислого газа из воздуха.

Метанол является достаточно значимым для экономики органическим продуктом. Существуют различные способы получения метанола, в частности, термическое разложение формиатов, гидрирование метилформиата, каталитическое частичное окисление метана, каталитическое гидрирование окиси и двуокиси углерода [1].

Исходное газообразное сырье для синтеза метанола может быть получено в результате конверсии, например, природного газа, коксового газа, жидких углеводородов (нефти, мазута), а также твердого топлива (угля, сланцев) [1]. В связи с этим интенсификация технологических получения метанола, в частности, с применение катализаторов является актуальным.

Для синтеза образцов катализаторов для синтеза метанола (КСМ) на основании литературного обзора [2-4] были выбраны смешанные оксиды CuO-ZnO (43:53) и CuO-ZnO- Al_2O_3 (66:17:17) (рис. 1). Синтез катализаторов был осуществлен по известной методике методом соосаждения [5].



Рис. 1. Катализатор для синтеза метанола CuO-ZnO-Al₂O₃ (66:17:17)

Общая методика синтеза CuO-ZnO (43:53) и CuO-ZnO-Al₂O₃ (66:17:17). В 1,25 М водный раствор нитратов соответствующих металлов при постоянном перемешивании добавляют по каплям 0,25 М раствор Na_2CO_3 до pH раствора 7-8. Реакционную смесь выдерживают при температуре 80° С и постоянном перемешивании в течении 2,5 ч. По окончании

реакции выпавший осадок фильтруют и промывают большим количеством дистиллированной воды для удаления ионов Na^+ . Полученный осадок высушивают при $110~^{\circ}C$ в течении $12~^{\circ}$ на воздухе, а затем прокаливают при $350~^{\circ}C$ в течении $12~^{\circ}$ (см. рис. 2).

$$M(NO_3)_x$$
 \longrightarrow $M(OH)_x$, $(MOH)_yCO_3$ \longrightarrow $MOH)_yCO_3$ \longrightarrow $MOH)_yCO_3$

Рис. 2. Схема синтеза катализатора

Для тестирования каталитической активности катализаторы прессовали при давлении 20МПа, полученные таблетки дробили и просеивали для получения фракции 0,8–1,5 мм.

Синтезированные образцы КСМ были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и рентгено-фазового анализа. Характеристики поверхности (табл. 1) определяли методом Брунауера-Эммета-Теллера (БЭТ) (сорбция азота).

Характеристики синтезированных образцов КСМ

Таблица 1

Образец	Удельная поверхность	Объем пор	Средний размер
	$S_{yд}$, м $^2/\Gamma$	$V_{\text{nop}}, c_{\text{M}}^3/\Gamma$	пор $D_{\text{пор}}$, нм
CuO-ZnO	53	0,76	39
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	48	0,25	21

Удельная поверхность и характеристики пор, полученных нами образцов, соответствуют характеристикам катализаторов, описанных в литературе. Для катализатора, синтезированного из раствора, содержащего нитрат алюминия, наблюдается меньший размер пор.

Анализ рентгенограмм (рис. 3) показал, что главными компонентами образцов являются CuO и ZnO. Рентгенограмма образца CuO-ZnO идентична литературным данным [3, 4].

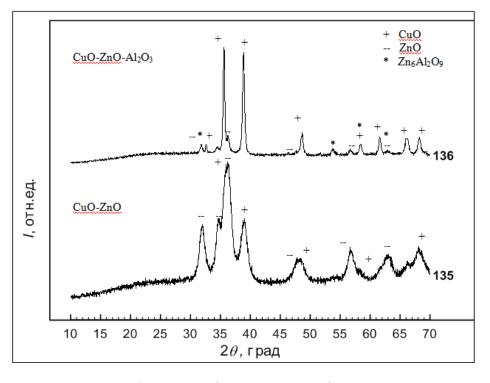


Рис. 3. Рентгено-фазовый анализ образцов

В рентгенограмме образца CuO-ZnO- Al_2O_3 отсутствуют пики, соответствующие оксиду алюминия, и наблюдаются пики, характерные для алюмината цинка $Zn_6Al_2O_9$. По-видимому, из-за низкого содержания исходного нитрата алюминия произошло его полное превращение в алюминат цинка, что не противоречит литературным данным [3, 4].

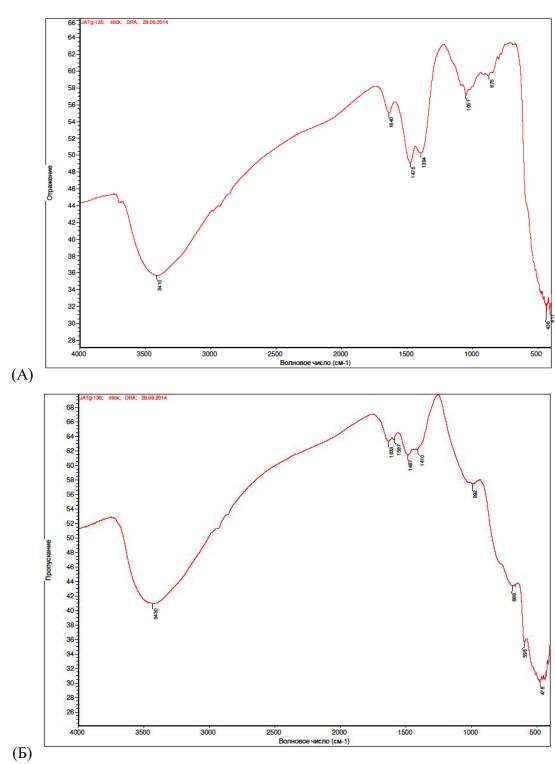


Рис. 4. ИК-спектры (A) CuO-ZnO, (Б) CuO-ZnO-Al₂O₃

Анализ ИК-спектров обоих образцов показал присутствие на их поверхности молекул координированной воды, свободных гидроксигрупп, а также присутствие гидроксикарбоната металла, образующегося при сорбции углекислого газа из воздуха (табл. 2, рис. 4).

Данные ИК-спектров синтезированных образцов КСМ

Катализатор	ν Э-О	δ H ₂ O	νOH	ν O-C-O
CuO-ZnO	436, 875	1640	3411	1475, 1394
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	688-478	1633	3430	1487

Библиографический список

- 1. Кемалов, Р. А. Технологии получения и применения метанола / Р. А. Кемалов, А.Ф. Кемалов. Казань : Казан. ун-т, 2016. 167 с.
- 2. Розовский, А. Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа / А. Я. Розовский // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. 13. 701–712.
- 3. Патент US 1908696. B.F. Dodge. Catalyst for methanol manufacture and method of producing same, 1933.
- 4. Патент US 20120083539. Fu Q., Zhang X., Luo Y., Mu X., Zong B. Process for preparing methanol, dimethyl ether and low carbon olefins from syngas, 2012.
- 5. Сальникова, Е. В. Методы концентрирования и разделения : методические указания / Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова // Оренбургский гос. ун-т. Оренбург : ОГУ, 2019. 67 с.