

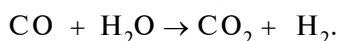
УДК 66.097.3

О.Л. Овсієнко, Т.М. Алексєєва

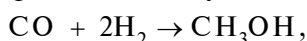
**ВПЛИВ СПОЛУК ЦЕЗІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ. ПРОМОТУВАННЯ ФОРМІАТОМ ЦЕЗІЮ****Вступ**

Каталізатор низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю застосовується у виробництвах аміаку й водню, на установках одержання захисних атмосфер металообробних та склови-робництв тощо.

Каталітична стадія конверсії оксиду вуглецю (II) відбувається за реакцією



Крім основної реакції, має місце побічна реакція утворення метанолу:



На сучасному етапі в багатьох країнах світу в силу екологічних і економічних причин ухвалюються нові закони, що обмежують викиди метанолу в атмосферу. У зв'язку з цим підвищився інтерес до каталізатора низькотемпературної конверсії CO, який забезпечує низьку концентрацію метанолу як побічного продукту реакції, що виділяється при регенерації парового конденсату.

Аналіз літератури показує, що як добавки, які знижують вихід метанолу в реакції конверсії CO, можуть використовуватися лужні метали групи IA періодичної системи [1–7]. Промотуючу активність лужних добавок пов'язують з їх основністю, яка зростає в ряду: літій < натрій < калій < рубідій < цезій.

**Постановка задачі**

Мета даного дослідження – вивчення впливу промотуючих добавок форміату цезію (CsCOOH) на каталітичні й фізико-хімічні властивості мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю: активність в основній реакції конверсії CO і побічній реакції синтезу метанолу, термостабільність кристалічної структури, величину питомої поверхні активного мідного компонента й загальної поверхні.

У дослідженні випробувано два варіанти внесення промотора: у готову прожарену ката-

лізаторну масу і в напівпродукт виробництва каталізатора – карбонатну масу.

**Експериментальні методики**

Зразки мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора складу  $\text{CuO} / \text{ZnO} / 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$  готувались методом співосадження азотнокислого мідь-цинк-алюмінієвого розчину (із співвідношенням металів у перерахунку на оксиди  $\text{CuO} / \text{ZnO} / 0,08\text{Al}_2\text{O}_3$ ) розчином карбонату натрію з наступним додаванням у суспензію порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1/2 частина від загальної кількості в зразку). Отримана суспензія фільтрувалась, промивалась дистильованою водою, сушилась й прожарювалась. Із прожареної маси пресувались таблетки з додаванням графіту. Фракції таблетки тестувались на каталітичну активність. Добавки цезію вносились у зразки каталізатора у вигляді CsCOOH на різних стадіях їх приготування. У зразки першої групи промотор вносився в прожарену каталізаторну масу перед таблетуванням, у зразки другої групи (у напівпродукт) – відмиту від нітрату натрію карбонатну масу.

Зразки промотувались мокрим змішуванням. Вологість промотованої маси дорівнювала приблизно 65 %. Промотована маса після сушіння прожарювалась за температури 180 °C протягом 3 год з метою розкладання гідроалюмініатів.

Форміат цезію одержувався в лабораторії нейтралізацією розчину мурашиної кислоти гідрооксидом цезію з наступним випарюванням розчину.

Для відокремлення впливу саме промотору на структурні характеристики каталізатора від впливу технології внесення промотору було приготовлено “нульові зразки”, одержані з дотриманням технології промотування, але без добавки лужного металу.

Як зразок порівняння було вибрано непромотований промисловий каталізатор СНК-2.

*Рентгенофазовий аналіз* було виконано на дифрактометрах ДРОН-2 і ДРОН-7 з високотемпературною камерою-приставкою в Cu K- $\alpha$  випромінюванні. Розмір кристалітів міді у відновлених зразках визначався *in-situ* з використанням високотемпературної камери-приставки за допомогою програмного комплексу PDwin.

*Термогравіметричний аналіз* проводився на дериватографі Q-1500 із швидкістю нагріву 10 °C/хв у повітряному середовищі. Маса зразка дорівнювала 200 мг.

*Поверхня міді* ( $S_{Cu}$ ) визначалась з використанням газового хроматографа "Цвет-213" по низькотемпературній хемосорбції кисню.

*Питома поверхня* ( $S_{БЕТ}$ ) визначалась на адсорбційно-вакуумній установці об'ємного типу по адсорбції азоту за методом Брунауера, Емметта й Теллера.

*Активність у реакції утворення метанолу* визначалась під тиском 3 МПа. Об'ємний склад реакційного газу (%): CO – 3; CO<sub>2</sub> – 12; N<sub>2</sub> – 20; H<sub>2</sub> – решта. Співвідношення пара:газ становило 1:3. Температура випробувань – 220 °С; об'єм завантаження каталізатора – 6 см<sup>3</sup> (фракція 2–3 мм). Відновлення каталізатора велося нітроген-водневою сумішшю. Вміст метанолу в конденсаті визначався на хроматографі "Цвет-100". Аналіз повторювався чотири рази з інтервалом в 1 год.

*Активність каталізаторів за ступенем конверсії* CO визначалась при атмосферному тиску з об'ємом завантаження каталізатора 3 см<sup>3</sup> (фракція 0,5–1 мм) за температури 180 °С згідно з методикою ТУ У 6-04687873.047–2000 [8]. Відновлення каталізатора проводилося воднем у струмі реакційної суміші при 200–220 °С протягом 3 год. Об'ємна швидкість парогазової реакційної суміші під час випробувань – 5000 год<sup>-1</sup> при співвідношенні пара:газ = 0,7:1; об'ємний вміст CO у суміші з нітрогеном – 10 %. Для визначення стабільності каталізатора проводили його перегрів у реакційних умовах протягом 3 год за температури 350 °С.

*Контроль вмісту цезію* в каталізаторі було виконано методом рентгеноспектрального аналізу.

### Експериментальні результати

Проведені випробування зразків каталізатора в реакції синтезу метанолу показали, що промотуюча добавка у вигляді формиату цезію в кількості 0,5 % істотно впливу не виявляє (табл. 1). Відносно базового зразка порівняння СНК-2 зниження виходу метанолу як у випадку внесення промотору в прожарену масу, так і при внесенні його в карбонатну масу, знижує вихід метанолу в ~1,5 рази. Але якщо врахувати результати випробувань "нульових" зразків, які оброблені за процедурою внесення промотору, але не містять цезій, можна дійти висновку, що для прожареної маси зниження активності в реакції утворення метанолу зумовлене скоріше обробкою водою, ніж впливом власне промо-

тору (зразок 2). Наявність цезію в кількості 1 % знижує вихід метанолу в 2–2,5 рази.

Активність в основній реакції конверсії CO каталізатора з внесеним промотором у готову каталізаторну масу при збільшенні кількості промотору падає. Ступінь конверсії CO для зразка з 0,5 % Cs становить 89 %, для зразка з 1 % Cs – 76 %, у той час як ступінь конверсії базового зразка – 94 % (див. табл.1). Слід зазначити, що активність "нульового" зразка й зразка з 0,5 % Cs у реакції конверсії CO практично однакова, що також вказує на слабкий вплив промотору при його вмісті 0,5 %.

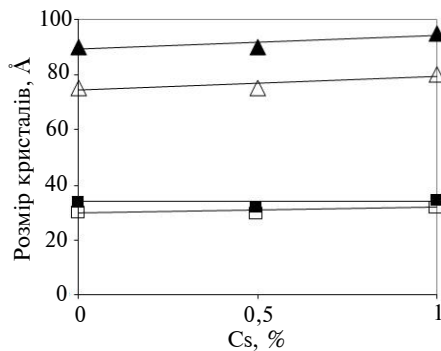
На відміну від зразків із внесеним промотором у готову прожарену масу активність зразків із промотором, внесеним у карбонатну масу, змінюється незначною мірою. Ступінь конверсії зразка з 0,5 % Cs знаходиться на рівні непромотованого зразка порівняння, а ступінь конверсії зразка з 1 % Cs знижується: з 94 до 91 %, що становить 3 % відносних.

Вимірювання питомої загальної поверхні промотованих зразків показали, що наявність промотору в кількостях 0,5–1 % практичного впливу на її величину не виявляє (див. табл. 1). Питома загальна поверхня всіх досліджених зразків становить ~83–85 м<sup>2</sup>/г.

Що стосується питомої поверхні активно-го мідного компонента, то для обох варіантів внесення промотору спостерігається зниження цієї величини із збільшенням кількості Cs. У випадку внесення 1 % Cs у прожарену масу питома поверхня Cu знижується до 23 м<sup>2</sup>/г, а при внесенні такої ж кількості Cs у карбонатну масу зменшується до 25 м<sup>2</sup>/г.

За даними рентгеноструктурного аналізу промотування каталізатора формиатом цезію в кількостях 0,5 і 1 % не виявляє помітного впливу на кристалічність основного мідного компонента зразків (рисунок). Розмір кристалітів CuO у вихідному (товарному) стані становить близько 35 Å для зразків із промотором, внесеним у прожарену масу, і близько 30 Å для зразків із промотором, внесеним у карбонатну масу, і не відрізняється від розміру кристалітів "нульових" зразків. На кристалічність мідного компонента в цьому випадку впливає спосіб внесення промотору. З погляду на дисперсність каталізатора переважаючим є внесення промотору в напівпродукт – карбонатну масу.

Важливою характеристикою каталізаторів є їх термостабільність, з якою пов'язують тривалість збереження каталізаторами високої каталі-



Залежності середнього розміру кристалітів CuO для вихідних і Cu для вивантажених після випробувань активності зразків від вмісту Cs: ■ – для прожарених мас CuO; □ – для карбонатних мас CuO; ▲ – для прожарених мас Cu; Δ – для карбонатних мас Cu

тичної активності під час експлуатації. Термостабільність із деяким ступенем наближення відображує коефіцієнт термостійкості (КТС), що розраховується за даними випробувань активності. КТС визначається як відношення величини зниження активності після перегріву каталізатора в реакційних умовах (при 350 °C протягом 3 год) до початкової активності:  $KTC = (A_{до\ перегріву} - A_{після\ перегріву}) / A_{до\ перегріву}$ , де  $A$  – ступінь конверсії CO. Розрахункові значення КТС зразків каталізатора наведені в табл. 1. Можна констатувати, що внесення формиату цезію в прожарену масу погіршує термостійкість каталізатора майже в три рази. У дещо меншому ступені погіршується термостійкість зразків, в які промотор внесений на проміжній стадії готування.

Стабільність каталізаторів пов'язана з усталеністю їх кристалічної структури. Тому дані про зміни кристалічної структури каталізатора

під впливом реакційних умов і температур також дають можливість прогнозувати тривалість їх стабільної роботи [9]. Дані про середні розміри кристалітів Cu (див. рисунок) зразків, активованих і випробуваних у реакційних умовах (включаючи перегрів за температури 350 °C), показують, що внесення промотору погіршує стабільність кристалічної структури: розміри кристалітів мідного компонента в зразках із більшим вмістом промотору дещо більші. Крім того, спосіб внесення промотору істотно позначається на кристалічності зразків після впливу на них реакційного середовища й температури. Середній розмір кристалітів Cu для зразків із внесеним промотором у прожарену каталізаторну масу становить 90–95 Å, а для зразків із промотором, внесеним у карбонатну масу, – 75–80 Å.

Термогравіметричні дослідження показують, що до складу експериментальних зразків входять: волога (H<sub>2</sub>O), гідроалюмінат (ГА), гідроксид алюмінію (ГО), деформований гідроксид (дГЦ), деформований малахіт (дМ), графіт (С), які ідентифікуються за термічними ефектами розкладання відповідно при температурах: 90–100 °C, 170–180 °C, 240–260 °C, 285–310 °C, 360–370 °C і 740 °C (табл. 2). Ендотермічний ефект за температур 450–520 °C відповідає фазовому переходу  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Аналіз даних термогравіметрії приводить до висновку, що внесення промотору негативно впливає на кількість і термостабільність фази деформованого малахіту (твердого розчину цинку в гідроксокарбонаті міді), яка переважно і визначає активність каталізатора [10]. Цей негативний вплив більшою мірою проявляється для

Таблиця 1. Каталітична активність і морфологічні характеристики зразків каталізатора

№ зразка	Найменування зразків	Утворення метанолу, %	Ступінь конверсії CO, %		КТС	$S_{Cu}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ після випробування активності по метанолу, м <sup>2</sup> /г	$S_{Cu}$ після випробування у конверсії CO, м <sup>2</sup> /г	$S_{бет}$ , м <sup>2</sup> /г
			180 °C до перегріву	180 °C після перегріву					
1	СНК-2 промисловий	0,45	94	91	0,03	31	25	24	84
2	Прожарена маса (нульовий експеримент)	0,33	90	83	0,08	28	21	21	85
3	Прожарена маса + 0,5 % Cs	0,32	89	81	0,09	25	21	16	82
4	Прожарена маса + 1 % Cs	0,22	76	70	0,08	23	20	18	84
5	Карбонатна маса (нульовий експеримент)	0,43	92	90	0,02	29	22	21	83
6	Карбонатна маса + 0,5 % Cs	0,31	94	90	0,04	26	16	21	86
7	Карбонатна маса + 1 % Cs	0,19	91	85	0,06	25	17	20	81

Таблиця 2. Результати термічного аналізу зразків каталізатора

№ зразка	Найменування зразка	Температура термічного ефекту, °С							Σ, %
		Зменшення маси, %							
		H <sub>2</sub> O	ГА	ГО	дГЦ	дМ	Al	С	
1	СНК-2 промисловий	100 3,0	180 4,0	–	285 1,5	370 4,0	510 2,3	740 2,7	19,0
2	Прожарена маса (нульовий зразок)	100 2,5	170 3,0	260 2,0	290 2,0	370 3,0	520 1,0	740 2,4	16,8
3	Прожарена маса +0,5% Cs	100 2,5	170 2,7	240 2,5	290 3,5	370 2,1	530 1,2	740 2,5	17,9
4	Прожарена маса + 1% Cs	100 3,0	180 2,2	–	290 5,2	360 2,5	530 1,0	740 2,2	17,3
5	Карбонатна маса (нульовий зразок)	100 3,5	180 1,5	–	290 5,2	370 3,0	520 2,0	740 2,4	18,0
6	Карбонатна маса +0,5% Cs	90 2,7	180 1,5	240 1,2	300 3,2	370 2,5	510 3,0	740 2,7	17,1
7	Карбонатна маса + 1 % Cs	90 3,0	170 4,0	–	300 3,5	370 2,6	510 3,0	740 2,7	19,4
8	Висушена карбонатна маса	90 5,3	170 1,5	240 2,0	300 9,0	370 10,0	480 3,8	–	31,5
9	Висушена карбонатна маса + 0,5 % Cs	90 4,5	170 1,5	240 2,0	310 6,5	370 10,5	455 3,5	–	31,0
10	Висушена карбонатна маса + 1 % Cs	90 4,0	170 1,0	240 2,2	300 2,2	370 9,5	450 2,5	–	30,0

зразків із промотором, внесеним у прожарену каталізаторну масу. Аналогічний вплив було встановлено для зразків каталізатора, промотованих нітратом цезію [11]. Що стосується інших фаз, то системних відмінностей не спостерігалось.

Оскільки кількість зразків у дослідженні невелика, то було проведено термографію зразків (зразки 8–10), висушених після внесення промотору в карбонатну масу, але не доведених до товарного стану прожарюванням при 300 °С. Результати термічного аналізу показали, що в зразку з 1 % Cs міститься дещо менша кількість деформованого малахіту порівняно з непромотованим зразком. Крім того, кількість фази деформованого гідроцинка, яка також є попередником активної фази каталізатора, зменшується з 9,0 до 2,2 %, а температура ефектів, пов'язаних із фазовими переходами алюмінію в промотованих цезієм зразках, істотно зміщується: з 480 °С до 450–455 °С.

### Висновки

Проведені дослідження впливу промотуючої добавки у вигляді формиату цезію на каталі-

затор низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю дають змогу визначити, що:

- внесення Cs у кількості 1 % у вигляді формиату цезію дозволяє знизити активність каталізатора в побічній реакції утворення метанолу в 2–2,5 раза;
- внесення Cs у напівпродукт виробництва каталізатора – карбонатну каталізаторну масу – є переважнішим, ніж у прожарену, оскільки призводить до більшого зниження виходу побічного метанолу й спричиняє менший негативний вплив на активність, термостабільність, кристалічність, питому поверхню міді й загальну поверхню каталізатора;
- цезій виявляє негативну спікаючу дію на кристалічну структуру каталізатора;
- промотувальний ефект Cs пов'язаний із його впливом на фазовий склад каталізатора, а саме: із зменшенням кількості фази деформованого малахіту й/або зниженням розчинності атомів цинку в гідроксокарбонаті міді та зміною стану фази  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

О.Л. Овсиенко, Т.Н. Алексеева

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА. ПРОМОТИРОВАНИЕ ФОРМИАТОМ ЦЕЗИЯ

Исследовано влияние промотирующих добавок формиата Cs на каталитические и физико-химические свойства Cu-Zn-Al-катализатора низкотемпературной конверсии CO. Опробованы два варианта внесения промотора: в прокаленную и карбонатную катализаторные массы. Установлено, что внесение Cs в количестве 1 % позволяет снизить активность катализатора в побочной реакции образования метанола в 2–2,5 раза. Внесение Cs в карбонатную массу предпочтительнее, чем в прокаленную, поскольку приводит к большему снижению выхода побочного метанола и в меньшей степени оказывает негативное влияние на активность, термостабильность, кристалличность, удельные общую поверхность и поверхность меди катализатора.

O.L. Ovsienko, T.M. Alexeeva

THE INFLUENCE OF CAESIUM COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF THE LOW-TEMPERATURE CATALYST OF CARBON MONOXIDE CONVERSION. CAESIUM FORMIATE PROMOTION

This paper studies the influence of promoting admixtures of the Cs formiate on the catalyst activity, selectivity, stability, crystal structure and morphology of Cu-Zn-Al catalyst of low-temperature CO conversion. We test two methods of introducing the promoter, notably into the calcinated as well as into the carbonate catalyst mass. On the experimental side, we determine that Cs introduction in the amount of 1 % allows reducing the catalyst activity in a side reaction of methanol formation by 2–2,5 times. The Cs introduction into the carbonate mass yields better results than into the calcinated one. Since it results in reducing the formation of by-product methanol and gives a less negative action on the activity, thermostability, crystallinity, specific total surface and copper surface of the catalyst.

1. Муренкова А.А., Маркова А.С., Литовченко Н.Н. и др. // Технология синтетического метанола. – М.: НИИ-ТЭХИМ, 1989. – С. 31.
2. Курина Л.Н., Итина Г.В., Леонов В.С., Суцая Л.Э. Физико-химические основы синтеза метанола // Тез. докл. 3-го Всесоюз. совещ. “Метанол–3”. – Новомосковск, 1986. – С. 45.
3. Костров В.В., Мороз Л.Н., Борисов А.С., Титова Л.Н. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO, ZnO, R<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – 31, вып. 1. – С. 62–64.
4. Бремер Г., Вендлант К.П. Введение в гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1981. – 94 с.
5. Патент, Франция, № 2490215. Procédé pour la preparation de mélanges de methanol et d'alcools superieurs et mélanges ainsi obtenus / Paggini Alberto, Lagana Vincenzo, Manara Giovanni, Fattore Vittorio. – 14.09.1981. – Publ. 19.03.1982.
6. Патент, Великобритания, № 2110558 A. Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures / Fattore Vittorio, Notary Bruno, Paggini Alberto, Lagana Vincenzo. – 05.11.1982. – Publ. 22.06.1983.
7. Патент US 5530168. Process for synthesis of C.sub.2+Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an in-situ catalyst impregnation step. June 25 / Underwood R.P., Toseland B.A., Dahl T.A., Hugo J.F. – 1996.
8. ТУ У 6-04687873.047–2000. Катализатор мідь-цинк-алюмінієвий (СНМ-У, СНК-2).
9. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. – 2004. – № 2. – С. 27–34.
10. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола // Укр. хим. журн. – 1998. – № 7-8. – С. 97–102.
11. Овсиенко О.Л., Алексеева Т.М. Вплив сполук цезію на властивості катализатора низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю. Промотування нітратом цезію // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2010. – № 3. – С. 112–118.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
11 серпня 2010 року