

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.973:546.56+628.33:547.261

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА Cu-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕТАНОЛ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДНОЙ ФРАКЦИИ И КОНВЕРСИИ СО***В.Г. Щанкина, младший научный сотрудник, *В.И. Шаркина, ведущий научный сотрудник, *Е.А. Боевская, ведущий специалист,******Т.И. Мельникова, научный сотрудник,*****Л.К. Серегина, старший научный сотрудник,*******В.В. Меньшиков, заведующий кафедрой****ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, 301660 Россия****Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия,*****Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия**e-mail: vesat@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования образцов с определенным соотношением CuO/ZnO , полученных аммиачно-карбонатным способом и механическим смешением гидроксокарбонатов меди, цинка и оксида алюминия. Приведены данные по каталитической активности в реакциях конверсии СО и очистки метанолсодержащей водной фракции от CH_3OH . Предполагается, что предшественниками активного состояния являются (помимо высокодисперсной объемной фазы CuO) изолированные катионы Cu^{2+} в структуре ZnO .

Ключевые слова: гидроксокарбонаты меди и цинка, рентгенофазовый анализ, Cu-содержащий катализатор, водно-метанольная смесь, разложение метанола.

В настоящее время активно развивается направление, связанное с производством синтетических топлив из «синтез-газа». В процессе получения топлив образуется значительное количество реакционной воды, загрязненной метанолом, удаление которого представляет сложную технико-экономическую проблему. Также существуют производства, в которых метанол загрязняет сточные воды, являясь побочной примесью, например, в синтезе аммиака, при паровой конверсии СО [1], в производстве товарных продуктов – метанола, диметилового эфира, высших спиртов.

Известны физико-химические и биологические методы очистки от метанола [2, 3], однако каталитический способ имеет несомненные преимущества: возможность комплексной очистки, относительно невысокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Процесс каталитической очистки воды от метанола можно рассматривать как его разложение на медьсодержащих катализаторах. В работе [4] изучено разложение метанола и водно-метанольной смеси в реакционной среде CH_3OH и H_2O эквимолярного состава. Данные о катализаторах разложения метанола в водно-метанольной смеси (H_2O ~95% масс.) практически отсутствуют.

Существуют различные способы получения медьсодержащих катализаторов [5 – 8], среди них аммиачно-карбонатная технология имеет основное преимущество – отсутствие промывных вод.

Цель данной работы – установление фазового состава образцов, приготовленных аммиачно-

но-карбонатным способом и механическим смешением гидроксокарбонатов меди и цинка и Al_2O_3 , а также выявление связи между фазовым составом, субструктурными характеристиками и каталитической активностью.

Экспериментальная часть

В работе исследовали Zn–Cu–Al образцы, полученные механическим смешением и синтезированные по аммиачно-карбонатной технологии.

В качестве цинксодержащего компонента использовали белила цинковые БЦОМ (ГОСТ 202–84); медьсодержащий компонент – медь(II) углекислая основная $\text{Cu}(\text{CO})_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ГОСТ 8927–79, массовая доля CuO , не менее 97.5%); оксид алюминия γ – модификации, $S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$, водопоглощение 70.6%, массовая доля Al_2O_3 не менее 99.9%.

Приготовление анализируемых образцов и механической смеси гидроксокарбонатов осуществляли путем растворения ZnO и $\text{Cu}(\text{CO})_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе с содержанием NH_3 – 142 г/л, CO_2 – 95 г/л, Cu – 125 г/л. Водный раствор образовавшихся аммиачно-карбонатных комплексов нагревали до $85 \pm 2^\circ\text{C}$ с целью разрушения аммиачно-карбонатных комплексов и образования гидроксокарбонатов меди (ГКМ) и цинка (ГКЦ). Высушенные образцы прокачивали при фиксированных температурах в интервале 270 – 620 $^\circ\text{C}$ и исследовали различными методами.

Массовую долю меди в пересчете на CuO , массовую долю оксида цинка (ZnO) и массовую долю оксида алюминия (Al_2O_3) определяли по методикам, приведенным в [9].

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF. Средний размер кристаллитов, который приравнивали к областям когерентного рассеивания, оценивали по уравнению Селякова-Шеррера:

$$L \equiv \frac{k\lambda}{\beta \cos \vartheta}$$

где: L – средний кажущийся размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости; λ – длина волны (0.154 нм); K – коэффициент, который с достаточной точностью можно считать равным 1 в приближении сферических частиц; β – физическое уширение, обусловленное малым размером кристаллов после исправления измеренной величины на некогерентность излучения и геометрическое уширение, связанное с условиями съемки [10, 11]. Эталон служил NaCl с высокой степенью кристалличности. Согласно графику зависимости инструментального уширения (b_0) от 2θ , в области углов $30 - 32^\circ$ значение $b_0=0.09^\circ$, а для углов $37 - 40^\circ$ $b_0=0.08^\circ$. Поправки вводили по методу Джонса, описанному в [12]. Принимая во внимание, что для высокодисперсных объектов, каковыми являются исследуемые образцы, уширение связано в основном с малым размером кристаллитов, наиболее подходящей формой для функции $f(x)$

можно считать кривую Коши вида $\frac{1}{(1+k^2x^2)}$.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе «Paulik F., Paulik I., Erdey L.» в режиме программированного нагрева от 20 до 600°C со скоростью $5^\circ/\text{мин}$, навеска 400 мг.

Образцы, прокаленные при различной температуре (фракция 0.6 – 1.3 мм), испытывали на каталитическую активность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром в условиях, далеких от равновесия; объемная скорость (w) – 10800 ч^{-1} по паро-газовой смеси, температура – 140°C ; соотношение пар:газ ($\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$) – 0.29 – 0.31. Образцы, прокаленные при 320 и 520°C (фракция 1.0 – 1.6 мм), испытывали для очистки от метанола при атмосферном давлении, объемная скорость подачи жидкого сырья (w) – 1 ч^{-1} (1250 ч^{-1} по пару), температура 250°C , время испытания 6 ч. Состав исходной водно-метанольной смеси – 95% масс. H_2O и 5% масс. CH_3OH . Об активности судили либо по степени превращения CO (в реакции конверсии монооксида углерода), либо – по степени разложения метанола для очистки воды.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фрагменты рентгенограмм образцов механической смеси ГКМ, ГКЦ и оксида алюминия γ -модификации и анализируемого образца.

Рентгенофазовый анализ (РФА) механической смеси показал присутствие фазы гидроксокарбоната меди ($2\theta=31.40^\circ - 100\%$) – ГКМ (JCPDS № 76–0660) со структурой малахита ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) и гидроксокарбоната цинка ($2\theta=13.12^\circ-100\%$) – ГКЦ со структурой гидроцинкита ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) (JCPDS № 72–1100) (рис. 1,а). РФА синтезированного образца сложного фазового состава позволил выявить присутствие гидроксокарбонатного соединения, в котором значительная часть ионов меди входит в структуру гидроцинкита ($2\theta=13.28^\circ-100\%$) – ГКМ/Ц (JCPDS № 82–1253) (рис. 1,б). Образование сложных (двойных) солей подтверждается данными дифференциально-термического анализа (ДТА), приведенными на рис. 2. Очевидно, что термическое разложение механической смеси (рис. 2,а) сопровождается двумя эндозффектами с максимумами при 250°C (разложение ГКЦ) и 315°C (разложение ГКМ). При термическом разложении анализируемого образца (рис. 2,б) наблюдается незначительный эндозффект при 100°C , по-видимому, обусловленный удалением слабо связанной воды, и один четко выраженный эндозффект с максимумом при 330°C , вероятно, указывающий на разложение соединений сложного состава.

Заметим, что на образование смешанных гидроксокарбонатов указывается в ряде работ, в которых исследуемые образцы получали нитратно-карбонатным [13, 14] и аммиачно-карбонатным [15] способами.

На рис. 3 представлены фрагменты рентгенограмм анализируемого образца после прокаливания при 270°C (а) и 320°C (б). Прокаливание вели в изотермическом режиме от 270 до 620°C с выдержкой при каждой температуре в течение 4 ч.

На рентгенограмме образца, прокаленного при 270°C , присутствуют дифракционные отражения, характерные для оксидов меди и цинка (рис.3,а) и частично присутствуют исходные соединения – ГКЦ и ГКМ. С повышением температуры (320°C) более четко наблюдаются линии слабо окристаллизованных CuO – $d=2.32 \text{ \AA}$ ($2\theta=38.70^\circ$, JCPDS 89–5899) и ZnO – $d=2,83 \text{ \AA}$ ($2\theta=31.60^\circ$, JCPDS 89–7102) (рис.3,б).

Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению интенсивностей линий оксидов и незначительному росту размеров их кристаллитов (практически в пределах погрешности), численные значения приведены в табл. 1. Следует подчеркнуть, что нам важно было получить сравнительные данные для образцов, приготовленных в различных условиях.

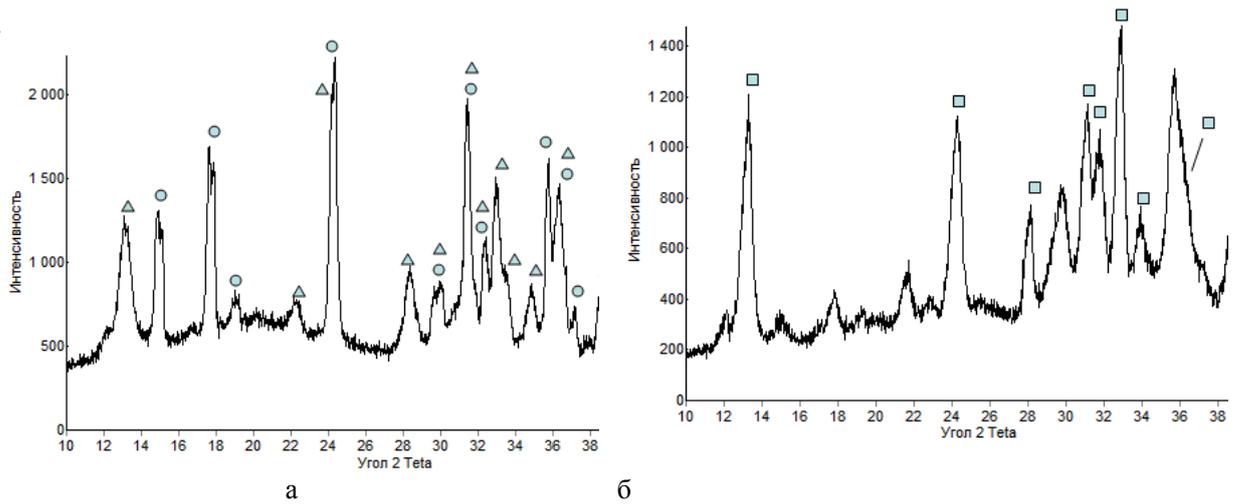


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм механической смеси (а) и анализируемого образца (б).
Условные обозначения: ○ ГКМ (76–0660), ▲ ГКЦ (72–1100), ■ ГКМ/Ц (82–1253).

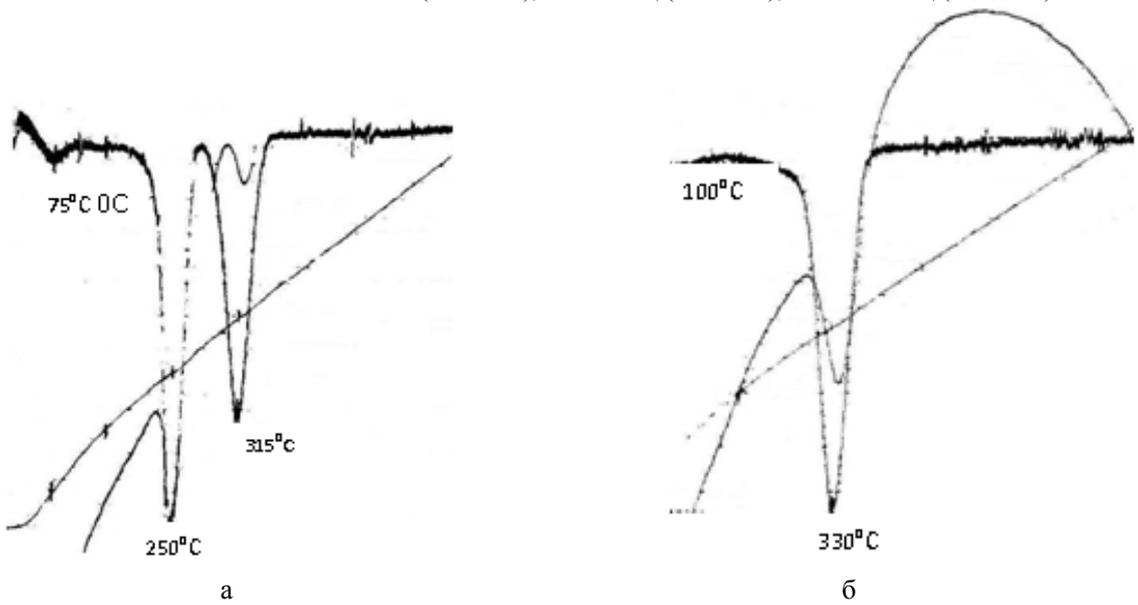


Рис. 2. Термограммы механической смеси (а) и анализируемого образца (б).

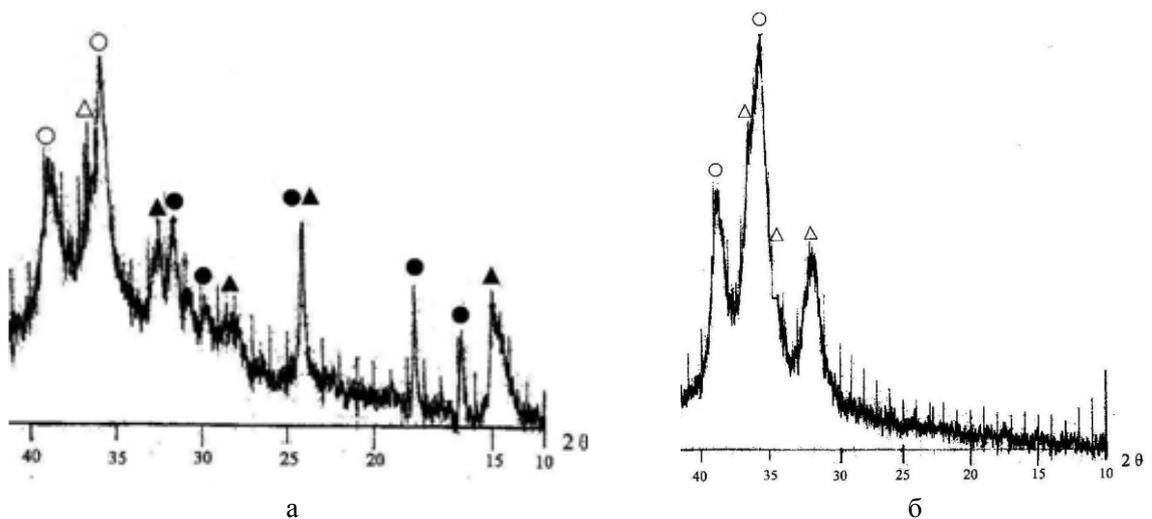


Рис. 3. Фрагмент рентгенограмм образцов, прокаленных при 270 °С (а) и 320 °С (б).

Условные обозначения: ● ГКМ, ▲ ГКЦ, ○ CuO, Δ ZnO.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующие выводы:

1) величина интегральной интенсивности, выраженная в площади соответствующего пика, для CuO (111) $d=2.23 \text{ \AA}$ ($2\theta=38,70^\circ$, JCPDS № 02-1040) и для ZnO (100) $d=2.74$ ($2\theta=31,60^\circ$; JCPDS № 36-1451) с повышением температуры прокаливания увеличивается более существенно, чем изменения в размере кристаллитов;

2) в образцах, прокаленных при 570 и 620°C, интенсивность ZnO уменьшается (от 3030 до 2750 мм^2), а у CuO она увеличивается (от 3560 до 3900 мм^2);

3) размер кристаллитов CuO и ZnO практически не меняется (с учетом стандартных отклонений) по мере повышения температуры от 320°C до 420°C.

Таблица 1. Характеристики образцов, прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, °C	Площадь пика CuO, мм^2	Размер кристаллитов CuO, Å	Содержание окристаллизованной фазы CuO, %	Площадь пика ZnO, мм^2	Размер кристаллитов ZnO, Å	Содержание окристаллизованной фазы ZnO, %
320	980	115 (6)	25.0	1280	80 (4)	42.2
370	1284	120 (6)	32.7	1680	85 (4)	55.3
420	2100	120 (6)	53.8	2200	85 (4)	72.4
470	2850	135 (7)	73.1	2810	100 (5)	92.6
520	3240	150 (8)	77.4	3030	115 (6)	100.0
570	3560	200 (10)	91.4	2800	160 (8)	
620	3900	220 (11)	100.0	2750	180 (9)	

Для определения содержания окристаллизованных фаз оксидов меди и цинка в прокаленных образцах приняли величину площади пика CuO (111) ($t=620^\circ\text{C}$) и ZnO (100) ($t=520^\circ\text{C}$) за 100%. Это позволило установить, что в образцах, прокаленных в интервале температур

320 – 420°C, содержание окристаллизованных фаз невелико.

Изменение дисперсности оксидов меди и цинка в анализируемом образце и в механической смеси показано на рис. 4.

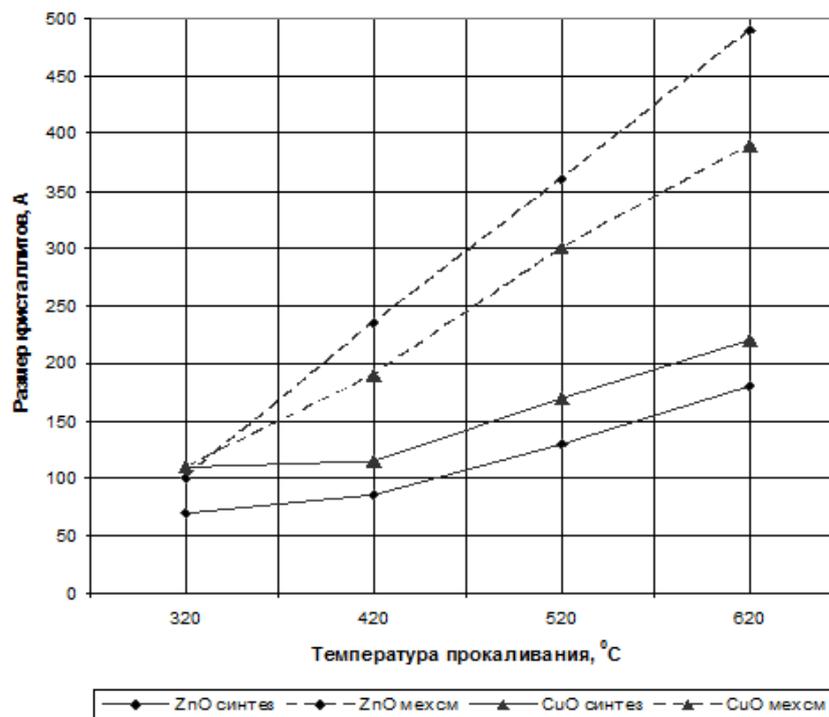


Рис. 4. Зависимость размера кристаллитов CuO и ZnO от температуры прокаливания образца.

Видно, что в механической смеси по мере повышения температуры прокаливания наблюдается рост кристаллитов CuO – от 110 до 390 Å и ZnO – от 100 до 490 Å, что значительно выше по сравнению с анализируемым образцом. Наблюдаемое взаимное диспергирование оксидов

меди и цинка при прокаливании, по нашему мнению, свидетельствует о взаимодействии гидроксокарбонатов меди и цинка на стадии синтеза с образованием сложных двойных солей.

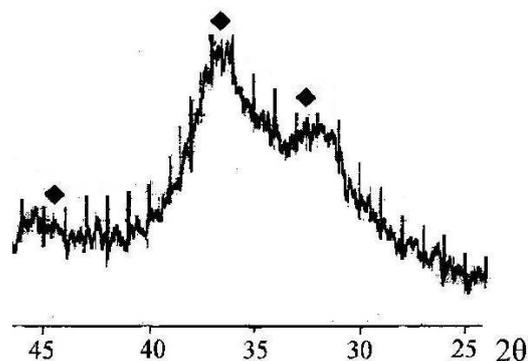
Изучению структурных особенностей медь-цинк-алюминиевых систем, полученных различ-

ных способом, посвящено большое число работ [15, 17, 18]. Общая точка зрения сводится к следующему: помимо взаимного диспергирования оксидов, имеет место образование твердых растворов с вхождением меди в структуру ZnO и цинка в структуру CuO. Образованию твердых растворов способствует и неполное удаление гидроксогрупп и CO_3^{2-} – групп из анионного каркаса при низкотемпературной обработке. В образцах, кроме объемной фазы оксида меди, методами спектроскопии обнаружено существование ассоциатов, или кластеров, $(\text{CuO})_x$ [15]. В нашем случае в образце с указанным соотношением ZnO/CuO и приготовленным по аммиачно-карбонатной технологии вполне возможно протекание аналогичных превращений на стадии прокаливания. Не выявляемая РФА медь в виде CuO содержится либо в твердом растворе на основе оксида цинка, либо – предположительно – в виде ассоциатов $(\text{CuO})_x$ [15, 16].

Для выявления нерастворимых соединений меди и цинка образец, прокаленный при 420°C, обрабатывали аммиачно-карбонатным раствором. При этом оксиды меди и цинка переходили в раствор. Осадок, фрагмент рентгенограммы которого представлен на рис. 5, содержал незначительные отражения с $d=2.85 \text{ \AA}$ ($2\theta=31^\circ$), $d=2.43 \text{ \AA}$ ($2\theta=37^\circ$) и $d=2.02 \text{ \AA}$ ($2\theta=44^\circ$), которые соответствуют соединению со структурой шпинели (JCPDS № 82–1043).

В данном случае мы предполагаем присутствие фазы $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$, образование которой считают возможным и авторы работы [15], изучавшие формирование тройной медь-цинк-алюминиевой системы, приготовленной нитратно-карбонатным способом.

Анализируемый образец, прокаленный при различной температуре, испытывали в конверсии CO водяным паром и в очистке воднометанольной фракции от CH_3OH . На рис. 6 и 7 представлены данные по каталитической активности в этих процессах.



Условные обозначения: ♦ $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$

Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образца, прокаленного при 420°C, после удаления оксидов меди и цинка.

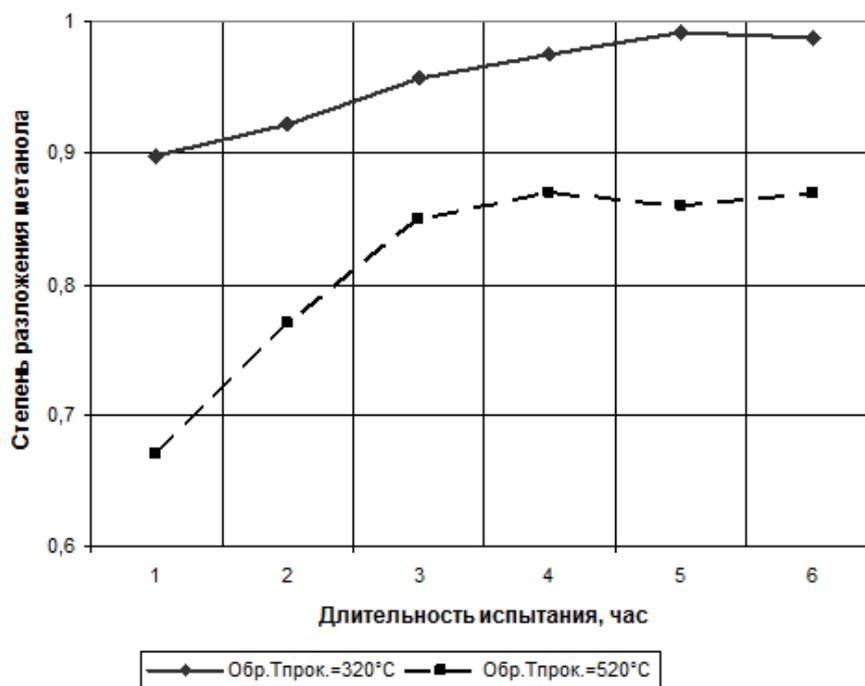


Рис. 6. Зависимость степени превращения CO в реакции конверсии оксида углерода водяным паром от температуры прокаливания образца Cu-содержащего катализатора.

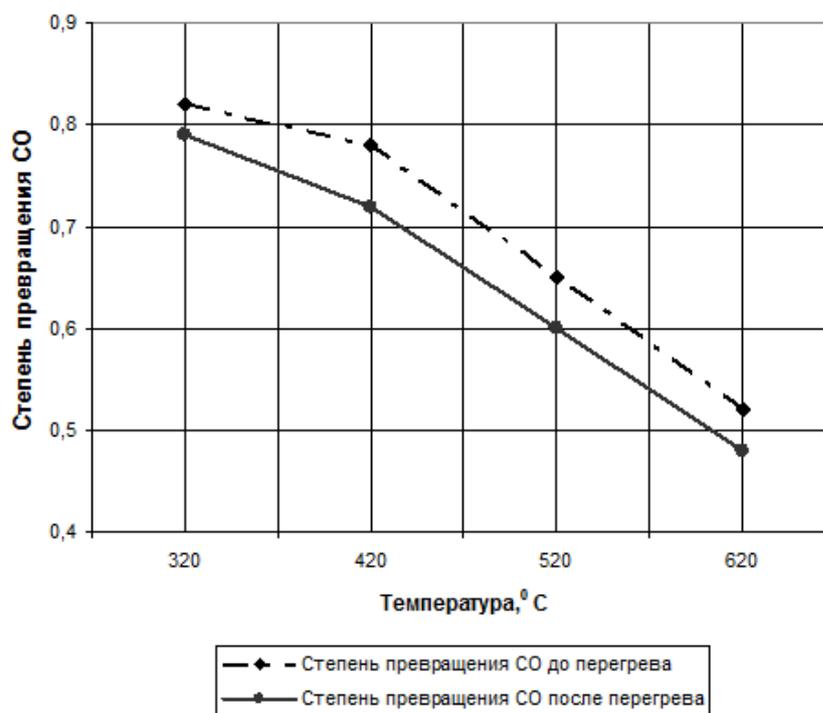


Рис. 7. Зависимость степени разложения метанола в процессе очистки водно-метанольной фракции от температуры прокаливания образца Cu-содержащего катализатора.

Из рис. 6 видно, что наиболее высокую каталитическую активность проявляют образцы, прокаленные при 320 и 420 °C; дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к значительному снижению активности. При очистке водно-метанольной фракции также наблюдается высокая активность образца, прокаленного при 320 °C (рис.7), которая не снижается при испытании в течение 6 ч. Прокаливание при 520°C приводит к снижению каталитической активности.

Высокая каталитическая активность анализируемого образца, по нашему мнению, определяется содержанием высокодисперсного оксида меди и, в большей степени, содержанием соединений меди в виде CuO, не выявляемых РФА.

Результаты исследования анализируемого образца подтверждаются данными авторов [16], которые считают, что при аммиачно-карбонатном способе приготовления медьсодержа-

щих катализаторов предшественником активного состояния, помимо высокодисперсной объемной фазы оксида меди, является наличие в различных оксидных соединениях кластеров меди (CuO)_x.

Таким образом, используя аммиачно-карбонатный способ приготовления медь – содержащего катализатора, нам удалось получить смешанные гидроксокарбонаты меди и цинка. Однако роль оксида алюминия выявить не удалось. Существует мнение [13], что оксид алюминия может на ранней стадии образовывать гидроксоалюминат цинка, меди и т.д, но он на рентгенограммах не обнаруживается. Нам представляется, что оксид алюминия не растворяется в аммиачно-карбонатном растворе и, по всей вероятности, входит в состав катализатора как таковой – в рентгеноаморфном состоянии. Детальное рассмотрение роли оксида алюминия явится предметом отдельной статьи.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Комова З.В., Зайцев А.В., Крейндель А.И., Калиниченко Ф.В. Образование метанола в конверсии монооксида углерода водяным паром на медьсодержащих катализаторах // Катализ в промышленности 2009. № 4. С. 24–30.
2. Кузнецов В. В., Шикина Н.В., Исмагилов З. Р., Бренчугина М. В., Буйновский А.С. Способ каталитического окисления метанола: пат. 2332251 Рос. Федерация. № 2006121744/15, заявл. 19.06.2006; опублик. 27.08.2008.
3. Мурзаков Б.Г., Аكوпова Г.С., Маркина П.А. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод // Газовая промышленность. 2006. № 3. С. 23–27.
4. Антонюк С.Н., Липидус А.Л., Казанский В.Б., Якерсон В.И., Ханумян А.А., Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Песин О.Ю. Разложение метанола и водно-метанольной смеси эквимольного состава на медьцинкцементном катализаторе, промотированном никелем // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 831–833.

5. Семенова Т.А., Зрелова И.П., Комова З.В., Мазус Е.И. Оптимизация химического состава катализатора НТК-АК// Вопросы кинетики и катализа, Межвузовский сборник, Ивановский химико-технологический институт, Иваново, (1984), с.34-37.
6. Семенова Т.А., Зрелова И.П., Комова З.В., Волынкина А.Я. Формирование медно-цинкового соединения из аммиачно-карбонатных растворов при термической обработке / Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сборник. Иваново: Ивановский хим.-технолог. ин-т, 1986. С. 33–36.
7. Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Влияние интенсивных воздействий на окисление меди в аммиачно-карбонатных растворах / Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново, 2008. С. 86–89.
8. Андросов П.Д., Голосман Е.З., Нечуговский, Мамаева И.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2000. С. 94–95.
9. ТУ 113-03-00209510-105-2005. Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода НИАП 06-06.
10. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. М: Физматиздат, 1961. 864 с.
12. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Пер. с англ. под ред. Н.В. Белова. М: Мир, 1972. 384 с.
13. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Minyukova T.P., Blik A., van den Heuvel J.C., Davydova L.P., Molina I.Yu., Demeshkina M.P., Khassin A.A., Batyrev E. In situ XRD and HRTEM studies on the evolution of the Cu/ZnO methanol synthesis catalyst during its reduction and re-oxidation // Phys. Chem. 2004. V. 6. P. 4522–4526.
14. Khassin A.A., Pelipenko V.V., Minyukova T.P., Zaikovskii V.I., Kochubey D.I., Yurieva T.M. Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts // Catalysis Today. 2006. V. 112. P. 143–147.
15. Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кочетков С.П. Механохимический синтез медьсодержащих / Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново, 2008. С. 43–54.
16. Трунов В.А., Соколов А.Е., Лебедев В.Т., Смирнов О.П. Обнаружение водород-медной кластеризации в соединениях типа $Zn_{1-x}Cu_xO$ методами нейтронного рассеивания // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 7. С. 1222–1228.
17. Мамаева И.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З., Артамонов В.И., Якерсон В.И. Исследование каталитической системы CuO-ZnO // Кинетика и катализ. 1987. Вып.6. С. 1418–1422.
18. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylnski T.P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. 1. Phase composition electronic properties and activities of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts // J. Catalysis. 1979. V. 56. P. 407–429.

THE STUDY OF PHASE COMPOSITION OF Cu-CONTAINING CATALYST IN THE PROCESSES OF PURIFICATION OF THE WATER-METHANOL FRACTION AND THE CONVERSION OF CO

V.G. Shchankina*[@], V.I. Sharkina*, E.A. Boevskaya*, T.I. Melnikova**,
L.K. Seregina*, V.V. Menshikov***

*«НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Novomoskovsk, 301660 Russia

**M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow 119571 Russia

***D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

[@] Corresponding author e-mail: vesat@yandex.ru

The paper describes a study on the formation of CuO/ZnO/Al₂O₃ at synthesis and calcination. The effect of crystallinity of copper and zinc oxides depending on the thermolysis temperature is shown. Data on activity and stability in the reactions of CO conversion and water-methanol fraction purification from CH₃OH are given. It is assumed that the precursor of the active state (in addition to the bulk phase fine CuO) is caused by the presence of isolated Cu²⁺ cations and clusters of copper (CuO)_x in various oxide compounds. The obtained results are used in the development of catalysts for the purification of water-methanol mixture from CH₃OH and steam conversion of CO.

Key words: water-methanol fraction, Cu-containing catalyst, copper and zinc hydroxocarbonates, decomposition of methanol.