

УДК 544.1. 544.47, 547.1

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.019>

Активация промышленного медь-цинк-алюмооксидного катализатора одержання метанола

Наталія Ю. Хімач¹, Світлана Л. Мельникова¹, Михайло М. Філоненко²,
Віталій О. Євдокименко¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, e-mail: himyla@gmail.com

² Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна

Вперше встановлено вплив механохімічної активації медь-цинк-алюмооксидного катализатора на структуру й морфологію його поверхні, механізм та закономірності перебігу реакції гідрогенізації оксидів вуглецю у широкому діапазоні температур за атмосферного тиску. Каталітичні дослідження здійснювались на лабораторній установці з безградієнтним віброреактором. Показано, що механохімічна активація катализатора на стадії, що передує каталізу, знижує температуру ініціювання реакції та максимальної активності катализатора на 20-30 °С та підвищує його продуктивність на 50 % у порівнянні з гранульованим катализатором. З'ясовано, що механохімічній активації *in situ* піддається лише «ефективна добавка» катализатора. Знайдено екстремальну залежність продуктивності катализатора від частоти вібрації реактора з максимумом при 5 Гц. За цієї частоти значення продуктивності катализатора в розрахунку на масу «ефективної добавки» за умов активації *in situ* при температурі 220 °С, тиску 0.1 МПа та частоті вібрації реактора 5 Гц становить 47 ммоль СН₃ОН/(Г_{кат}·год), що в 2.5 рази перевищує результати, одержані в промислових випробуваннях катализатора СНМ-У (січень-травень 2001 року, фірма «Алвіго», м. Сєвєродонецьк, Україна) за температур 210-240 °С під тиском 9.0 МПа. Загальна продуктивність каталітичної системи за частоти 5 Гц становить 4.5 мг СН₃ОН/(Г_{кат}·год), що в 2-3 рази перевищує відповідні дані для гранульованого катализатора в статичному режимі. Зростання активності катализатора під дією механічного навантаження пояснюється підвищенням концентрації дефектів кристалічної ґратки. Новий ефективний спосіб одержання метанола за умов механохімічної активації може бути задіяний у промисловості як альтернатива реалізації процесу за високого тиску.

Ключові слова: гетерогенний катализ, активація *in situ*, медь-цинк-алюмооксидний катализатор, метанол, синтез-газ

Вступ

Гетерогенні каталітичні реакції є основою багатьох технологічних процесів. Одним із основних завдань, поставлених перед науково-технічним прогресом є пошук шляхів збільшення швидкості реакцій. Інше важливе завдання сучасної хімії обумовлене зростаючими масштабами виробництва хімічних продуктів, - підвищення вибірковості хімічних перетворень на корисні продукти, зменшення кількості викидів та відходів. З цим пов'язана й охорона навколишнього середовища та більш раціональне використання природних ресурсів. Тож, ефективне каталітичне перетворення вихідної сировини в хімічні корисні продукти для суспільства залишаються на першому місці серед технологічних потреб 21 століття [1].

Швидкість каталітичної реакції технологічного процесу – надзвичайно важливий фактор, що визначає продуктивність обладнання хімічних виробництв. Серед шляхів підвищення ефективності каталітичних процесів одним із перспективних є удосконалення вже існуючих гетерогенних катализаторів через їх активацію. Серед способів активації катализаторів для інтенсифікації фізико-хімічних процесів, останні кілька десятиріч використовують дію механічної енергії – механохімічну активацію (МХА) твердих тіл [2, 3]. Підвищення концентрації

реакційно здатних центрів на поверхні твердої речовини-катализатора – одна із основних завдань гетерогенного каталізу. З погляду на це актуальності набуває дослідження впливу механічного навантаження на стан та реакційну здатність гетерогенних каталізаторів та механізм їх взаємодії з реагентами як на стадії релаксації накладеної напруги, так і в процесі енергетичного навантаження в умовах реакції. В основі підвищення каталітичної активності лежать закономірності механохімічних перетворень, які визначаються ступенем упорядкованості структури, процесами її релаксації з вивільненням енергії, тощо [4]. Відмічено, що в цілому утворення свіжих поверхонь механічним шляхом – один із можливих і практично доступних способів регенерації відпрацьованих каталізаторів, які дезактивуються різними відкладеннями, в тому числі, коксу. Втім, незважаючи на велику кількість публікацій, односпайного погляду на взаємозв'язок механічної дії на каталізатор з його активністю досі не знайдено.

Масштабне виробництво метанолу та багаторічні дослідження сприяли досягненню успіхів в науковому пошуку шляхів підвищення активності, селективності використовуваних каталізаторів [5, 6]. Мідь-цинк-алюмооксидні каталізатори проявляють свою високу активність в умовах підвищеного тиску, що лежить в основі капітальних затрат на здійснення процесу синтезу метанолу в промислових масштабах. Хімічний склад каталізатора синтезу метанолу з синтез-газу давно відомий. Тому покращення показників цього процесу або зниження енерговитрат можна добитись або шляхом створення необхідної структури каталізатора або шляхом технологічної оптимізації самого гетерогенно-каталітичного процесу. Саме ці два напрямки й були реалізовані в поданих дослідженнях.

Мета поданої роботи – дослідження впливу механоактивації промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У (Україна) на перебіг конверсії синтез-газу в метанол за атмосферного тиску.

Експеримент

Дослідження здійснювали на лабораторній установці з безградієнтним віброреактором, схема якої подана на рис. 1.

Особливість основного функціонального елементу установки – віброреактора (1) – полягає в тому, що він з'єднаний з генератором частотних коливань (11), який регулює зворотно-поступальні рухи реактора з каталітичною системою у вертикальній площині в діапазоні частот 1-10 Гц. Саме завдяки такій роботі реактора забезпечувався віброзріджений стан досліджуваної каталітичної системи [7]. Віброреактор – циліндричний апарат ємністю 40 мл, виготовлений з нержавіючої сталі, розміщений в електропідігрівачі (3). Металопорошковий фільтр з нержавіючої сталі (4) всередині реактора з середнім розміром пор 50 нм запобігає виносу часток твердої фази. На виході з реактора в посудині Дьюара з охолоджуючою сумішшю встановлені уловлювачі рідких продуктів синтезу (6, 7) з диметилформамідом виробництва фірми «Мерк». Газові та рідкі продукти реакції аналізували методом газової хроматографії.

Віброреактор на 50 % об'єму заповнювали каталітичною системою. В якості інертного диспергуючого матеріалу використовували скляно-керамічні кульки діаметром 1-1.2 мм з різним «абрисом» поверхні – товарний матеріал з однорідною гладкою поверхнею та той же матеріал з неоднорідною шорсткою поверхнею, утвореною після його обробки розчином фтористого амонію. Порівняльні дослідження гранульованого промислового каталізатора (0.4-0.6 мм) здійснювали у стаціонарному шарі трубчастого реактора з нержавіючої сталі, на який у цьому

випадку було замінено віброреактор у лабораторній установці (рис. 1). Загальна маса досліджуваного каталізатора в обох випадках становила 0.9-1.0 г.

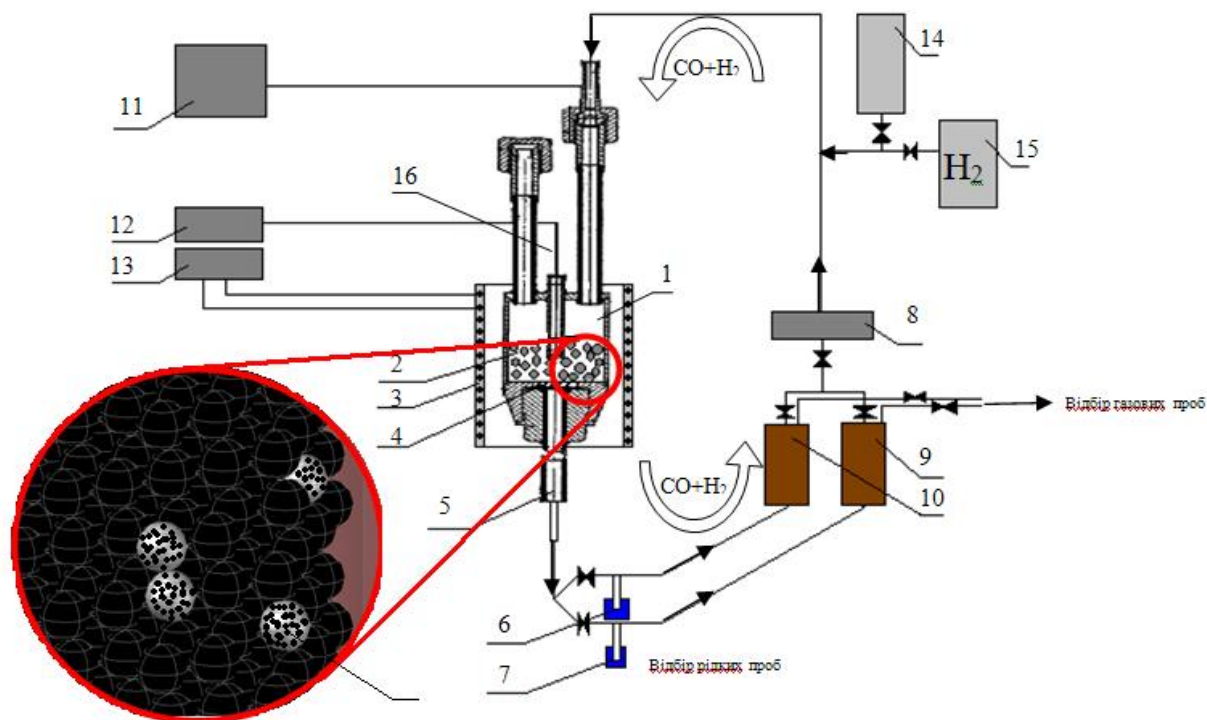


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки з безградієнтним віброреактором для дослідження конверсії синтез-газу: 1 – реактор; 2 – каталітична система; 3 – піч реактора; 4 – фільтр; 5 – вихід продуктів реакції з реактора; 6, 7 – уловлювачі рідких проб; 8 – перистальтичний насос; 9, 10 – ємності з синтез-газом, який циркулює в системі; 11 – генератор частотних коливань; 12 – блок контролю за температурою всередині реактора; 13 – блок нагріву печі реактора; 14 – ємність для синтез-газу; 15 – ємність для водню; 16 – термопара; 17 – скляні кульки з нанесеним каталізатором СНМ-У (збільшене зображення); 18 – кран регулювання напрямків газових потоків

Конверсію синтез-газу досліджували за атмосферного тиску в діапазоні температур 160–280 °С в статично-циркуляційному режимі. Газову суміш подавали в реактор «зверху-вниз». Циркуляцію газу з неконденсованими продуктами здійснювали за допомогою перистальтичного насосу типу LDIPLS-301 (8). Швидкість циркуляції становила 11000 год⁻¹, кратність циркуляції – 55, що забезпечує протікання реакцій навіть у стаціонарному шарі гранульованого каталізатора у безградієнтних умовах.

Механохімічну активацію каталізатора здійснювали двома шляхами:

1) дією сили механічного зсуву шляхом розтирання промислового каталізатора в ступці до початку дослідження;

2) дією сили удару *in situ* в процесі реакції.

Каталітична система для віброреактора готувалась шляхом механообробки каталізатора до початку каталітичної реакції. Гранульований промисловий каталізатор розтирали в ступці до однорідного стану протягом години. Наважку отриманого порошку фракцією $\approx 100\text{-}200$ мкм наносили на інертний носій – скло-керамічні кульки діаметром 1.0-1.2 мм, який в подальшому виконував функцію диспергуючого матеріалу.

Перед нанесенням порошку каталізатора на поверхню диспергуючого матеріалу, перш за все, було підготовлено поверхню скло-керамічних кульок до адгезії на них каталізатора. Для

цього визначений об'єм скляних кульок розміром 1.0-1.2 мм струшували в лабораторному ситі з діаметром отворів 0.6 мм протягом 30 хвилин для видалення нестандартних домішок та шліфування поверхні кульок. Відшліфовані кульки розміщали в скляній ємності, додавали наважку порошку каталізатора, закривали корком і проводили нанесення порошку на кульки шляхом механічного струшування протягом 1 години. Потім каталітичну систему (кульки та порошок каталізатору) виймали з колби, просіювали крізь сито для видалення частини каталізатора, яка не адгезувала на кульках, та зважували, чим встановлювали масу нанесеного каталізатора. Підготовлену таким чином систему «каталізатор – інертний носій» завантажували в лабораторний реактор, всередину якого знову додавали певну наважку розтертого каталізатора, та струшували систему за робочих температур в умовах вібрації реактора для отримання максимальної адгезії каталізатора на інертній основі. Після цього каталітичну систему вивантажували з реактора, відсіювали неадгезований каталізатор та зважували його. Процес повторювали доти, доки маса відсіяного каталізатора не дорівнювалась масі каталізатора, доданого до реактора.

Для дослідження впливу механохімічної активації каталізатора шляхом механічного удару *in situ* в реакційному середовищі безпосередньо в реакторі створювали аерозоль каталізатора, наважку якого додатково вносили в простір віброреактора з каталітичною системою і яка вже не мала можливості адгезувати на кульку, бо остання повністю зайнята попередньо розтертим і нанесеним каталізатором. Під впливом частотних коливань реактора частинки такого каталізатора в стані аерозолі опиняються в точках зіткнення кульок, які виконують роль активатора-диспергатора. Маса добавки каталізатора становила 0.1 мас. % від загальної його маси, адгезованої на кульках та в поданій роботі вважається ефективною добавкою каталізатора. Важливою умовою здійснення такої механоактивації *in situ* є наявність часток каталізатора (який буде існувати в вигляді аерозолі в умовах реакції) в просторі між кульками в момент їх співударення в умовах вібрації реактора.

По завершенні каталітичних досліджень каталітичну систему вивантажували та зважували для контролю кількості каталізатора на кульках. Паралельно визначали концентрацію каталізатора аналітичним методом.

Результати досліджень механоактивованого каталізатора порівнювали з відповідними даними для промислового каталізатора (розмір гранул 0.4-0.6 мм), розміщеного в стаціонарному шарі трубчастого реактора.

Як сировина використана газова суміш водню та монооксиду вуглецю (мольне співвідношення H_2/CO становило 4/1) з добавкою 4 %, об. CO_2 . Одержання метанолу із синтез-газу здійснювали за атмосферного тиску в діапазоні температур 160-260 °C в статично-циркуляційному режимі.

Каталізатор перед початком вимірювань відновлювали за атмосферного тиску в потоці суміші H_2/Ar (30 % H_2) при об'ємній швидкості газу 10^3 год^{-1} з поступовим підвищенням температури до 150 °C, витримували 1 годину, після чого заміняли на робочу суміш і продовжували нагрівання (20-30 °C/год) до 240 °C. Для стабілізації активності каталізатора здійснювали його стандартну обробку робочою сумішшю протягом 8 годин при 240 °C.

Активність каталізатора оцінювали за значеннями його продуктивності в реакції одержання метанолу із синтез-газу, ефективність процесу – за значеннями конверсії вихідної сировини за вуглецем та селективності за цільовими продуктами в залежності від температури. За

продуктивність було взято кількість метанолу, утвореного на 1 г каталізатора за 1 годину. Загальну продуктивність каталітичної системи розраховували за сумою значень продуктивностей каталізатора, механохімічно активованого двома способами.

Результати та їх обговорення

Результати порівняльних досліджень каталізатора СНМ-У в різних варіантах перебігу каталізу – стаціонарному та віброзрідженому режимах – в реакції одержання метанолу з синтез-газу за температури 220 °С подано на рис. 2.

Рис. 2 ілюструє вплив механічної активації каталізатора під дією сили зсуву (механоактивація I шляхом) на його продуктивність за метанолом. Накладання сили зсуву на каталізатор перед початком синтезу підвищує його продуктивність в реакції синтезу метанолу приблизно на 20-30 % (рис. 2 а, зона I, криві 2, 3) у порівнянні з гранульованим каталізатором (рис. 2 а, крива 1). Перехід каталітичної системи зі стаціонарного (рис. 2 а, зона I, криві 2, 3) у віброзріджений стан (рис. 2 а, зона II, криві 2, 3) не впливає на активність каталізатора. Цей результат свідчить, що в умовах вібрації реактора при зіткненні кульок відсутня додаткова механічна активація каталізатора, нанесеного на поверхню кульок (активація *in situ* не має місця). Одержаний результат не залежить від конфігурації поверхні скляно-керамічних кульок як носія каталізатора.

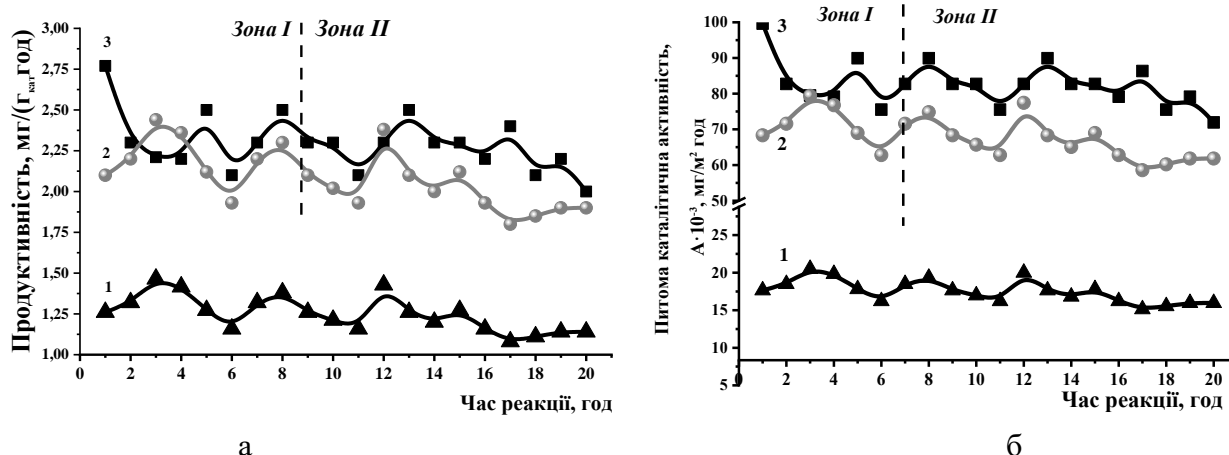


Рис. 2. Зміна продуктивності каталізатора за метанолом (а) і питомої каталітичної активності (б) каталізатора СНМ-У у часі: гранульований каталізатор в трубчастому реакторі в стаціонарних умовах (1); дрібнодисперсний каталізатор, нанесений на кульки з гладкою (2) та рельєфною (3) поверхнею (віброреактор). Зона I – стаціонарні умови; зона II – вібраційні умови. ($P = 0.1$ МПа; $t = 220$ °С, $U = 1.1 \cdot 10^3$ год⁻¹, частота вібрації реактора 5 Гц, мольне співвідношення $H_2 : CO = 4.0$, вміст $CO_2 - 4$ %)

Таблиця. Властивості каталізатора після його механообробки під дією сили зсуву

№ досліду	Характеристика каталізатора	Розмір часток каталізатора, мкм	Питома поверхня каталізатора, м ² /г _{кат}	Питома каталітична активність каталізатора, мг _{СН₃ОН} /(м ² год)	
				Стаціонарний стан	Віброзріджений стан
1	Гранульований	400-600	71.4	21.8-22.5	-
2	Розтертий та нанесений на поверхню необроблених	0.5-1.0	30.74	73.5-75.5	73.5-75.5
3	Розтертий та нанесений на поверхню оброблених NH ₄ F кульок	0.5-1.0	27.8	72.5-75	72.5-75

Якщо продуктивність каталізатора ($\text{мгСН}_3\text{ОН}/\text{Г}_{\text{кат.}} \cdot \text{год}$) після механоактивації 1 шляхом перевищує відповідні дані для гранульованого зразка на 20-30 %, то питома каталітична активність ($\text{мг СН}_3\text{ОН}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$) – приблизно у 2.5 рази (табл.; рис. 2 б).

Питома поверхню гранульованого та механоактивованого шляхом механічного зсуву каталізатора визначали методом теплової десорбції аргону. Було встановлено, що зі зменшенням розміру часток каталізатора його питома поверхня зменшується в порівнянні з гранульованим (табл.1), що протирічить загальноприйнятій точці зору, за якою питома поверхня з диспергуванням матеріалу зростає. Отриманий результат пояснюється зміною будови кристалічної ґратки, зростанням концентрації дефектів з підвищеною каталітичною активністю в розрахунку на одиницю поверхні внаслідок дії сили зсуву. Про зв'язок дефектоутворення з каталітичною активністю йдеться в роботах [8-10].

Для дослідження впливу механічної активації каталізатора *in situ* до віброреактора з каталітичною системою вносили ефективну добавку (0.1 %) розтертого каталізатора (рис. 3).

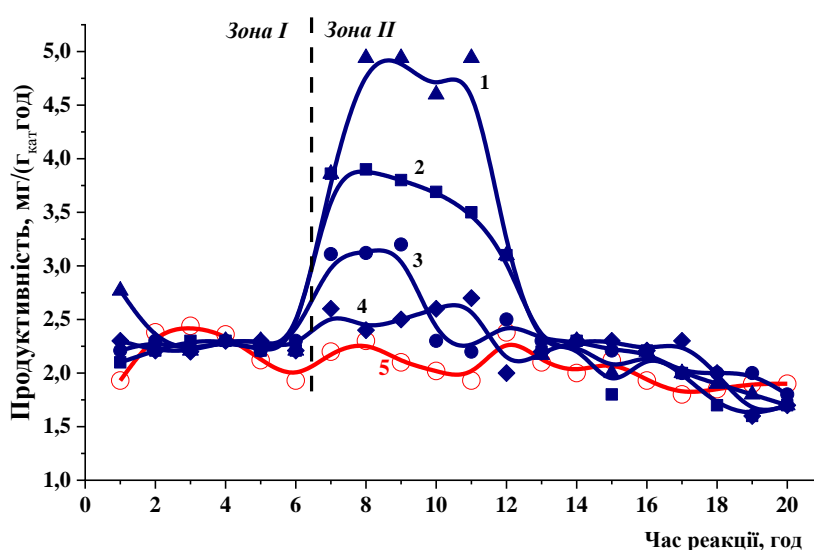


Рис. 3. Зміна в часі продуктивності каталітичної системи за метанолом за наявності додаткової наважки 0.1 мас. %, каталізатора при різній частоті вібрації реактора ($P = 0.1$ МПа, $U = 1.1 \cdot 10^3$ год⁻¹, $t = 220$ °С, мольне співвідношення $\text{H}_2 : \text{CO} = 4.0$, вміст CO_2 – 4 %). Зона I – статичні умови, зона II – вібраційні умови: криві 1-4 – каталізатор, нанесений на немодифіковані кульки з гладкою поверхнею; крива 5 – каталізатор, нанесений на модифіковані кульки з рельєфною поверхнею. Частота вібрації: криві 1 та 5 – 5 Гц, крива 2 – 3 Гц, крива 3 – 7 Гц, крива 4 – 9 Гц

Рис. 3 ілюструє вплив механічної активації каталізатора *in situ* на його продуктивність за метанолом. За наявності в системі ефективної добавки, одразу після включення вібрації каталітичної системи спостерігаємо різкий скачок загальної продуктивності каталізатора (рис. 3, зона II, криві 1, 2, 3, 4). Цей ефект не залежить від часу включення вібрації реактора (в межах 20 годин безперервного процесу). З метою отримання коректних результатів вібраційні коливання реактора включали в умовах стабільної активності каталізатора в зоні I (рис. 3, 7-ма година).

Значення продуктивності каталізатора в режимі вібрації реактора (рис. 3, зона II), спричинені внесенням до каталітичної системи ефективної добавки, розраховані на загальну масу каталізатора в реакторі, у 1.5-2.0 рази перевищують значення продуктивності каталізатора у відсутності вібрації (рис. 3, зона I). Одержаний результат можна пояснити активацією часток

ефективної добавки каталізатора у міжкульковому просторі шляхом механічного удару *in situ* в точках стикання кульок, що рухаються. Уявлення про це явище дає схема, подана на рис. 4 [11].

Підвищена продуктивність каталізатора (рис. 3, криві 1, 2, 3, 4), зумовлена механоактивацією ефективної добавки *in situ*, зберігається протягом 3-6 годин в залежності від частоти вібрації реактора, після чого падає до первинних значень, що можна пояснити агрегацією ультрадисперсних часток та анігіляцією дефектів структури в часі.

Заміна товарних скло-керамічних кульок з гладкою рівномірною поверхнею на кульки, оброблені NH_4F з шорсткою поверхнею, не дає вищезгаданого ефекту. При використанні кульок із шорсткою поверхнею іде структурна зміна контакту (у порівнянні з кульками з гладкою поверхнею) між двома кульками в момент їх співударяння. Збільшення площі контакту двох кульок, що співударяються і, як наслідок, зниження концентрації енергії на одиницю площі поверхні удару не спричиняє локальну механічну дію на частинку каталізатора. Сила удару в цьому випадку недостатня для механоактивації ефективної добавки каталізатора *in situ* (рис. 3, крива 5, зона II).

Результати активностей механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим з точки зору його продуктивності за метанолом, конверсії вихідної сировини за вуглецем та селективності в залежності від температури представлені на рис. 5.

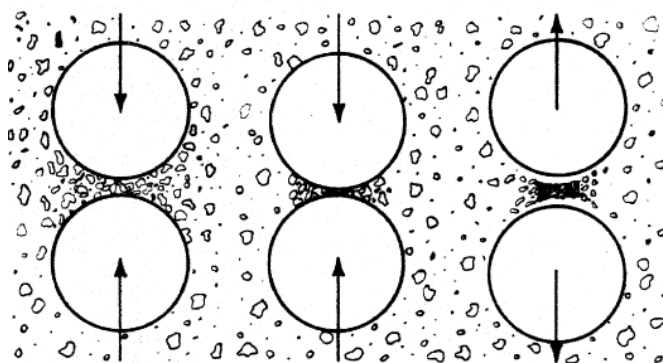


Рис. 4. Схема активзації часток каталізатора *in situ* у міжкульковому просторі під час вібрації реактора за [11]

Згідно з наведеними на рис. 5 а, б даними, максимальні значення продуктивності каталізатора та конверсії вихідної сировини в метанол для гранульованого каталізатора досягаються за температури $240\text{ }^\circ\text{C}$, а ініціювання реакції відбувається за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$. Механохімічна активація каталізатора на етапі приготування каталітичної системи сприяє зниженню цих температурних показників на $\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5 а, б, криві 2, 3). Стабільний активний стан каталізатора в віброрежимі зберігається в інтервалі температур $210\text{-}240\text{ }^\circ\text{C}$. Відомо, що каталізатор СНМ-У володіє максимальною активністю по відношенню до утворення метанолу при температурі $260\text{ }^\circ\text{C}$. Проведення каталітичних досліджень при нижчих температурах зі збереженням активності каталізатора до утворення цільового продукту зменшує вірогідність перегріву активного мідного компонента каталізатора й подальшої його дезактивації. Здійснення процесу конверсії синтез-газу за температур, що перевищують оптимальну (вище $240\text{ }^\circ\text{C}$), призводить до зростання швидкості побічних реакцій, зокрема, метаноутворення та, відповідно, до зниження ступеня конверсії вихідної сировини в метанол та селективності процесу (рис. 5 б, в). За температури реакції $220\text{ }^\circ\text{C}$ абсолютні значення продуктивності

механоактивованого каталізатора, адгезованого на кульках, приблизно на 50 % вищі за відповідні дані для промислового (рис. 5 а).

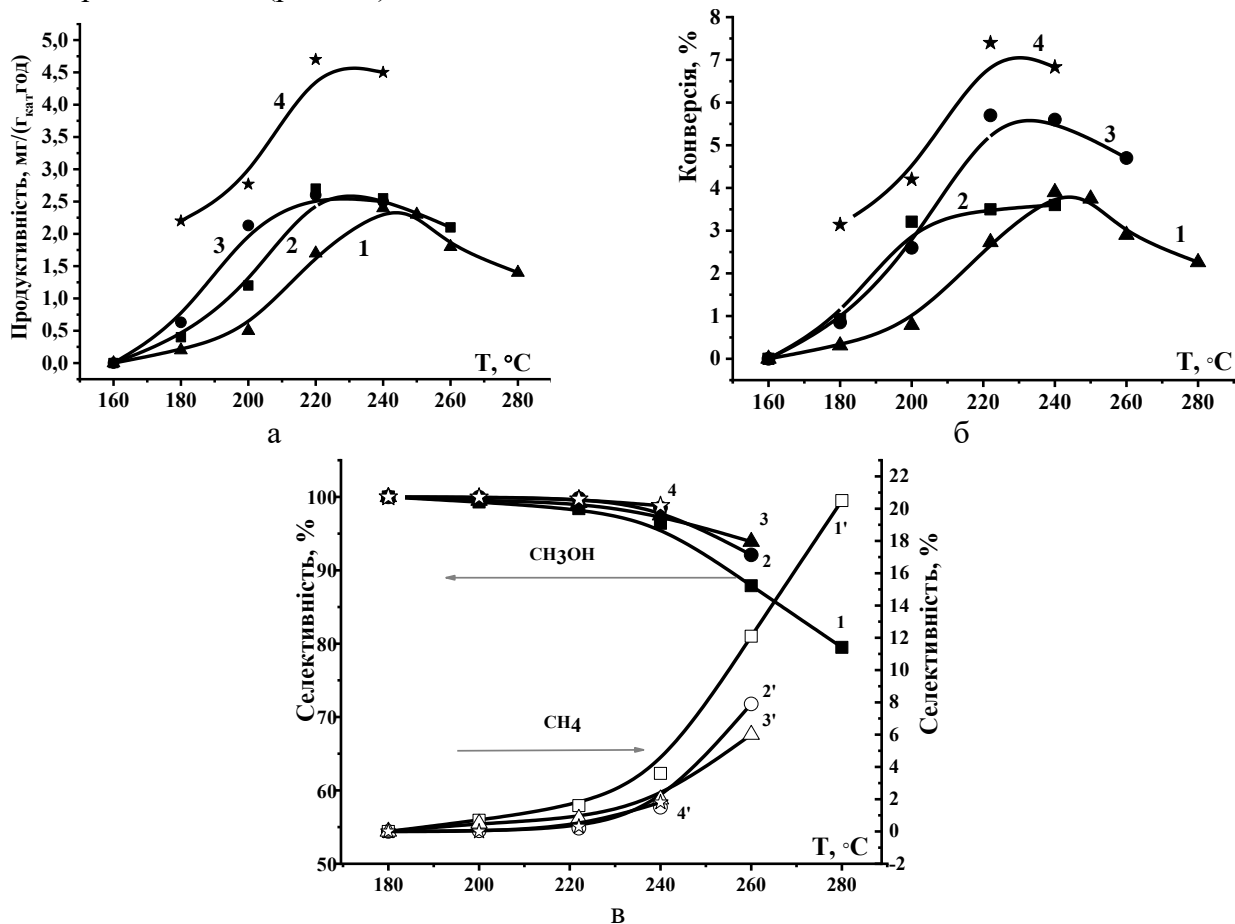


Рис. 5. Температурна залежність продуктивності каталізатора за метанолом (а), конверсії синтез-газу за вуглецем (б) та селективності (в): 1 – промисловий каталізатор у стаціонарному шарі; 2–4 – механоактивованій каталізатор у віброрежимі ($f = 5$ Гц): нанесений на кульки з однорідною гладкою (2) і неоднорідною (3) поверхнею; нанесений на кульки з однорідною поверхнею у присутності 0.1 % добавки каталізатора (4) ($P = 0.1$ МПа, $U = 11000$ год⁻¹)

Вплив другого способу механоактивації на показники каталітичного процесу відображає залежність 4 на рис. 5. В умовах вібрації реактора при зіткненні кульок відбувається додаткова *in situ* активація добавки каталізатора, яка була внесена в реакційний простір. Необхідною умовою існування такого типу активації є використання носія з гладкою поверхнею, що забезпечує максимальну силу удару на частки внесеного каталізатора в умовах проведення каталітичних досліджень. Зокрема, при використанні модифікованих скло-керамічних кульок з неоднорідною поверхнею, активації каталізатора *in situ* не спостерігалось. Результати дослідження активації *in situ* дозволяють представити додатково внесену наважку каталізатора як «ефективну добавку». За наявності ефективної добавки за оптимальних умов перебігу процесу продуктивність каталізатора *in situ* в 2-3 рази перевищує продуктивність промислового каталізатора. Відповідно, зростає конверсія синтез-газу в метанол та селективність за цільовим продуктом (рис. 5 б, в).

Вплив ефективної добавки на показники процесу змінюється в залежності від енергетичного навантаження на каталітичну систему (частоти коливань реактора) *in situ*, що наочно видно з рис. 6.

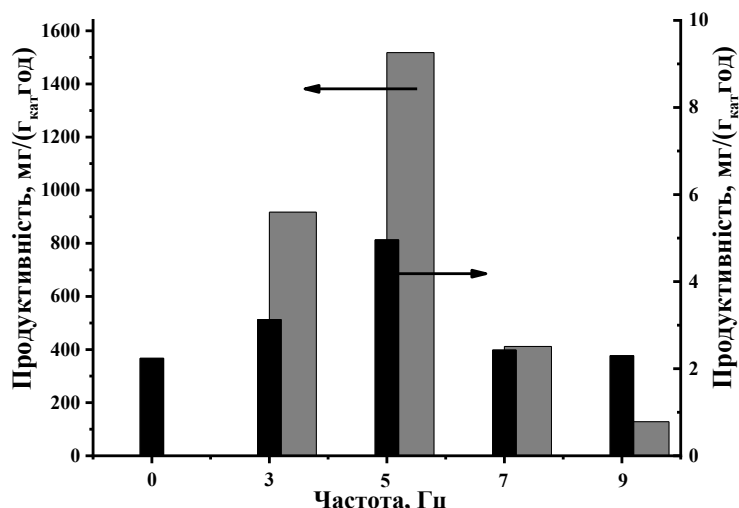


Рис. 6. Залежність продуктивності каталітичної системи за метанолом, розрахованої на загальну масу каталізатора в реакторі (чорний маркер) та на масу ефективної добавки каталізатора (сірий маркер), від частоти вібрації реактора ($P = 0.1$ МПа, $t = 220$ °С, $U = 11\,000$ год⁻¹). Рис. 4. Залежність загальної (чорний маркер) та розрахованої на масу ефективної добавки каталізатора (сірий маркер) продуктивності каталітичної системи за метанолом від частоти вібрації реактора ($P = 0.1$ МПа, $t = 220$ °С, $U = 1.1 \cdot 10^3$ год⁻¹, мольне співвідношення $H_2 : CO = 4.0$, вміст $CO_2 = 4$ %)

Оптимальною виявилась частота вібрації реактора 5 Гц. При оптимальній частоті вібрації реактора значення продуктивності, віднесене до маси ефективної добавки каталізатора, за температури 220 °С при оптимальній частоті вібрації реактора становить 1.5 г $CH_3OH/(g_{кат} \cdot год)$ (рис. 6), що відповідає продуктивності каталізатора СНМ-У в промислових умовах за температур 220-260 °С під тиском 9.0 МПа (січень-травень 2001 року, фірма «Алвіго», Сєвєродонецьк) [12].

Склад поверхневих наночасток, як відомо, не відповідає стехіометричному складу хімічних сполук в об'ємі – на поверхні наночасток виникає атомна реконструкція та новий порядок розташування атомів [8, 9, 13]. Саме зміною структурних та електронних властивостей поверхні ефективної добавки каталізатора, ймовірно, пояснюється отриманий ефект різкого зростання його продуктивності.

Суттєве зростання продуктивності каталітичної системи при наявності в ній часток каталізатора у вигляді аерозолу спостерігалось в роботах [3], автори яких пояснюють цей ефект утворенням активних наночасток аерозолу каталізатора розміром 10 нм і менше на межі стикання кульок під час удару (рис. 4). Відомо, що зменшення розміру структурних елементів системи нижче 100 нм призводить до неочікуваної різкої зміни не лише геометричних, але й електронних властивостей [14].

Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що розмір часток у приповерхневому шарі каталізатора зменшується з 200-2000 нм (до початку каталітичної реакції) до 30-200 нм (після здійснення реакції в умовах віброзрідження). Після каталітичних досліджень спостерігається зміна морфології поверхні механоактивованого каталізатора з формуванням певної упорядкованої структури (рис. 7). На зміни в кристалічній ґратці промислового каталізатора після його механоактивації шляхом механічного зсуву вказують рентгенівські дифрактограми (рис. 8). Зсув перших двох найбільш інтенсивних піків для механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим може бути обумовлений зміною міжплощинної відстані в кристалі.

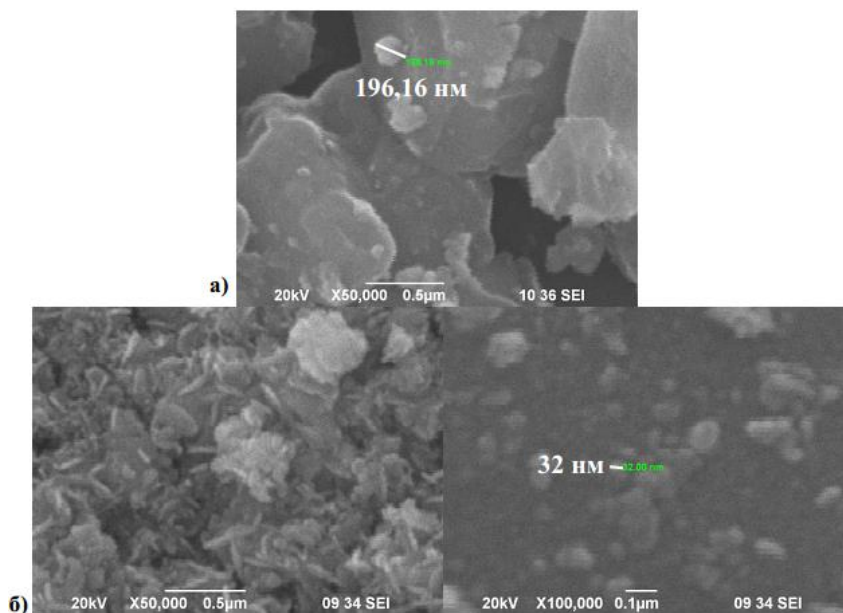


Рис. 7. Мікрофотографії SEM каталізатора, нанесеного на поверхню скло-керамічних кульок: а) до початку каталітичної реакції; б) після здійснення каталітичної реакції

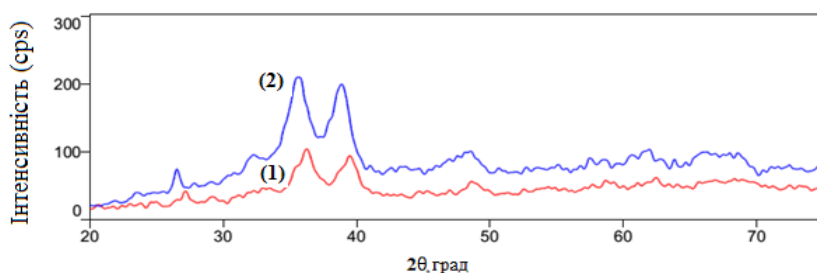


Рис. 8. Дифрактограми промислового (1) та механоактивованого (2) каталізатора СНМ-У

У випадку, коли каталітичний процес за оптимальної температури комбінується з механохімічною активацією, постійно генерується свіжоутворена поверхня каталізатора з дефектами структури, на якій зростає концентрація провідних активних центрів Cu^+ реакції утворення метанолу з монооксиду вуглецю, внаслідок чого зростає активність каталізатора.

Граничні теоретичні значення продуктивності за метанолом в реакції конверсії синтез-газу в залежності від температури наведені на рис. 9 (крива 1).

Ці дані розраховані через константи рівноваги реакції утворення метанолу із CO і H_2 , визначені з урахуванням асоціації молекул метанолу у паровій фазі [15]. Теоретичні значення продуктивності порівнюються з одержаними експериментально для каталізатора СНМ-У у різному стані. Це гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора (крива 2); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скло-керамічні кульки, оброблені розчином NH_4F , у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц (крива 3); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки без добавки (віброреактор, частота 5 Гц – крива 4); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц (крива 5).

Залежність 5 (рис. 9) підтверджує скачок продуктивності для ефективної добавки каталізатора за умов вібрації реактора в усьому досліджуваному інтервалі температур. При

220 °С ця залежність для каталітичної системи практично досягає максимальної термодинамічно ймовірної величини. Промисловий процес синтезу метанолу на гранульованому каталізаторі СНМ-У проявляє максимальну активність в межах 240-260 °С при високих тисках (5.0-10.0 МПа). В наших умовах температура 220 °С є оптимальною для синтезу метанолу на нанесеному каталізаторі (рис. 9, криві 3-5). Стабільний активний стан каталізатора у віброреакторі зберігається в температурному інтервалі 210-240 °С, що унеможливує перегрів каталізатора, в той час як для гранульованого каталізатора (крива 2) спостерігаємо максимум при 240 °С і різке падіння вище цієї температури з ймовірністю перегріву та дезактивації каталізатора.

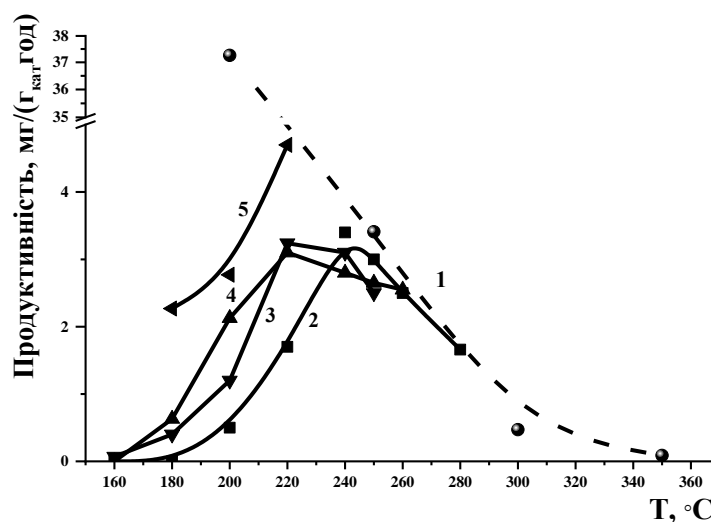


Рис. 9. Температурна залежність продуктивності каталізатора СНМ-У за атмосферного тиску: 1 – теоретична температурна залежність продуктивності; 2 – гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора; 3 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скло-керамічні кульки, оброблені розчином NH_4F , у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц; 4 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки (віброреактор, частота 5 Гц, без добавки); 5 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц

Висновки

Результати дослідження впливу механоактивації промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У показали, що механічна обробка може бути застосована як один із способів активації каталізатора, що спричиняє зниження температури ініціювання конверсії синтез-газу та температури максимальної продуктивності. Створення умов для механоактивації каталізатора *in situ* дозволяє за атмосферного тиску досягти показників, характерних для здійснення процесу одержання метанолу за високих тисків.

Література

1. U.S. Department of Energy. “Basic Research Needs for Catalysis Science to Transform Energy Technologies: Report from the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences Workshop. May 8-10, 2017, Gaithersburg, Maryland”. 2017.
2. Kubias B.B., Kubias M.J., Fait R. Schlögl. Mechanochemical methods. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. pp. 571–583.
3. Glikin M.A., Glikina I.M., Kauffeldt E. Investigations and Applications of Aerosol Nano-Catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed. *Adsorption Science & Technology*, 2005, **23**(2), 135–143.
4. Kajdas C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribology International*, 2005, **38**(3), 337–353.

5. Carl J. Schack, Melanie A. McNeil, Robert G. Rinker. Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal.*, 1989, **1**, 247–263.
6. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**(10), 3207–3252.
7. Bruce C. Gates, James R. Katzer, George C.A. Schuit. Chemistry of Catalytic Processes. - McGraw-Hill, 1979, Science. - 464 p.
8. Frost J.C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature*, 1988, **334**(6183), 577–580.
9. Jalowiecki-Duhamel L., Monnier A., Barbaux Y. Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs. *J. Catal.*, 1998, **176**(2), 285–293.
10. Eren B., Liu Z., Stacchiola D., Somorjai G.A., Salmeron M. Structural changes of Cu (110) and Cu (110)-(2× 1)-O surfaces under carbon monoxide in the Torr pressure range studied with scanning tunneling microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, **120**(15), 8227–8231.
11. De Castro C.L., Mitchell B.S. Nanoparticles from mechanical attrition. In: Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles. 5. – Amer. Scientific Pub., 2002.
12. Rodin L.M., Ovsienko O.L., Kakichev A.P., Lender A.A., Cherelnova A.V., Lukashevich O.N., Yursha I.A. Operating experience of the SNM-U methanol synthesis catalyst. *Chemical Industry*, 2001, **10**, 3.
13. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃. *Industrial Catal. Sci.*, 2012, **336**, 893–901.
14. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Wieczorek-Ciurawa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(18), 7571–7637.
15. Концевой С.А., Концевой А.Л., Линь С.И. Алгоритм розрахунку рівноваги синтезу метанолу під середнім тиском. (Докторська дисертація, Сумський державний університет). 2022.

References

1. U.S. Department of Energy. “Basic Research Needs for Catalysis Science to Transform Energy Technologies: Report from the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences Workshop. May 8-10, 2017, Gaithersburg, Maryland”. 2017.
2. Kubias B.B., Kubias M.J., Fait R. Schlögl. Mechanochemical methods. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. – P. 571–583.
3. Glikin M.A., Glikina I.M., Kauffeldt E. Investigations and Applications of Aerosol Nano-Catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed. *Adsorption Science & Technology*, 2005, **23**(2), 135–143.
4. Kajdas C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribology International*, 2005, **38**(3), 337–353.
5. Carl J. Schack, Melanie A. McNeil, Robert G. Rinker. Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal.*, 1989, **1**, 247–263.
6. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**(10), 3207–3252.
7. Bruce C. Gates, James R. Katzer, George C.A. Schuit. Chemistry of Catalytic Processes. – McGraw-Hill, 1979, Science. – 464 p.
8. Frost J.C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature*, 1988, **334**(6183), 577–580.
9. Jalowiecki-Duhamel L., Monnier A., Barbaux Y. Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs. *J. Catal.*, 1998, **176**(2), 285–293.
10. Eren B., Liu Z., Stacchiola D., Somorjai G.A., Salmeron M. Structural changes of Cu (110) and Cu (110)-(2× 1)-O surfaces under carbon monoxide in the Torr pressure range studied with scanning tunneling microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, **120**(15), 8227–8231.
11. De Castro C.L., Mitchell B.S. Nanoparticles from mechanical attrition. In: Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles. 5. – Amer. Scientific Pub., 2002.

12. Rodin L.M., Ovsienko O.L., Kakichev A.P., Lender A.A., Cherelnova A.V., Lukashevich O.N., Yursha I.A. Operating experience of the SNM-U methanol synthesis catalyst. *Chemical Industry*, 2001, **10**, 3.
13. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃. *Industrial Catal. Sci.*, 2012, **336**, 893–901.
14. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Wieczorek-Ciurowa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(18), 7571–7637.
15. Kontsevov S.A., Kontsevov A.L., Lin' S.I. Alhorytm rozrakhunku rivnovahy syntezy metanolu za seredn'oho tysku. (Doktors'ka dys., Sums'kyi derzhavnyi universytet). 2022.

Надійшла до редакції 23.10.2024

Activation of the industrial copper-zinc-aluminum catalyst for the production of methanol

Nataliia Y. Khimach¹, Svitlana L. Melnykova¹, Mykhailo M. Filonenko², Vitalii O. Yevdokymenko¹

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: himyla@gmail.com

² National Pedagogical Dragomanov University
9 Pyrohova Str., Kyiv, 01601, Ukraine

It was first established the influence of mechanochemical activation of copper-zinc-alumina oxide catalyst on the structure and morphology of its surface, mechanism, and principles of carbon oxides hydrogenation reaction within a wide temperature range at atmospheric pressure. Catalytic investigations were carried out in the laboratory unit with a gradient-free catalytic vibroreactor. It was revealed that mechanochemical treatment of copper-zinc-aluminum oxide catalyst before catalysis can reduce reaction initiation temperature and optimum temperature synthesis by 20-30 °C. At the same time, pre-machining of the catalyst provides increase its productivity by 50 % in comparison with the granulated catalyst. It was established that only effective additive of the powdered catalyst can be subjected to *in situ* mechanochemical activated. Investigation of the *in situ* catalyst's activity depending on the frequency of physical percussion showed that an optimal vibration of reactor corresponded to the frequency 5 Hz. At this frequency, the catalyst productivity per mass unit of the effective catalyst addition introduced into the reactor was 47 mmol CH₃OH/(g_{cat}·h) at temperature 220 °C and under the pressure 0.1 MPa. This two and a half times more than the value obtained at the industrial conditions at 240 °C and 9.0 MPa (January – May 2001, “Alvigo” company, Severodonetsk city, Ukraine). Total catalyst's productivity under the frequency of vibration reactor 5 Hz is 4.5 mg CH₃OH/(g_{cat}·h). This is 2-3 times greater than the corresponding data for the granulated catalyst in a static mode. The increase of the catalyst activity under mechanical stress is explored by the increase of concentration defects of a crystal lattice of the catalyst. A new effective method for synthesis gas conversion into the methanol under conditions of mechanochemical activation of the catalyst can be used in industry as an alternative to methanol production at high pressures.

Keywords: heterogeneous catalysis, *in situ* activation, copper-zinc-alumina catalyst, methanol synthesis