

7. Mouallem-Bahout M., Bertrand S., Pena O. // J. Sol. St. Chem. 2005. V. 178. P. 1080-1086.
8. Gaikwad R.S., Chae S.-youn, Mane R.S., Cai-Gangri, Han Sung-Hwan, Joo Oh-Shim // Internat. J. Hyd. Energy. 2010. V. 35. P. 6549-6553.
9. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Salioglou A. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3209–3220.
10. Jiang W., Cao Z., Gu R., Ye X., Jiang C., Gong X. // Smart Mater. Struct. 2009. V. 18. P. 125013 (4pp).
11. Gopalan E.V., Al-Omari I.A., Malini K.A., Joy P.A., Kumar D.S., Yoshida Y., Anantharaman M.R. // J. Magnetism Magnetic Mat. 2009. V. 321. P. 1092–1099.
12. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53. № 12. С. 1984-1991; Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I., Bazuev G.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 12. P. 1854-1861.
13. Багамадова А.М., Мамедов В.В., Асваров А.Ш., Омаев А.К., Махмудов С.Ш. // Ж. технич. физ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 156-158; Bagamadova A.M., Mamedov V.V., Asvarov A.Sh., Omaev A.K., Makhmudov S.Sh. // Zhurn. Tekh. Fiziki. 2012. V. 82. N 4. P. 156-158 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 661.721: 66.095

Л.Н. Морозов, Ю.Л. Павлов, Е.С. Тимошин, О.Ю. Алекперов

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕАКТИВАЦИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: morozov@isuct.ru

Исследовано изменение фазового состава и каталитических свойств медьсодержащего катализатора для синтеза метанола, дезактивированного в условиях промышленной эксплуатации, при его окислительно-восстановительной обработке. Показана возможность и подобраны условия проведения процесса частичной реактивации катализатора с увеличением времени его пробега.

Ключевые слова: синтез метанола, дезактивация, реактивация катализатора

Современные низкотемпературные катализаторы для синтеза метанола основаны на композиции оксидных соединений меди, цинка, алюминия и хрома. Для таких катализаторов как медный, так и цинковый компонент выполняют определенную роль в собственно химических превращениях реагентов при образовании метанола. Оксид цинка, наряду с функцией диспергатора оксида меди, является своего рода буфером для накопления активного водорода для последующего гидрирования оксидов углерода. При этом эффект присутствия оксида цинка проявляется даже при пространственном разделении медного и цинкового компонентов в катализаторе за счет эффекта спилловера водорода [1-3]. Важнейшим условием является возможность обратимых фазовых переходов медного компонента при его восстановлении-реокислении, что определяет высокую активность катализатора [4]. Поэтому только увеличение дисперсности меди еще не приводит к большому эффекту в плане увеличения активности катализатора по метанолу.

Ранее [5], для более простой реакции – окисления монооксида углерода, был обнаружен

эффект повышения активности медьсодержащих катализаторов при их восстановительно-окислительной обработке, что объяснялось увеличением дисперсности и дефектности медного компонента. Поскольку в промышленных агрегатах синтеза метанола имеют место операции окислительной пассивации катализаторов при остановках с последующим выводом реактора на нормальный технологический режим, можно ожидать изменения их каталитических свойств. Присутствие кислорода в синтез-газе приводит к снижению активности катализатора в промышленных условиях его эксплуатации. При концентрации кислорода выше 1 об.% начинается заметное агрегирование кристаллитов, в том числе оксида цинка, за счет тепловыделения по экзотермической реакции горения компонентов синтез-газа [6]. Поэтому изучение изменения свойств катализатора при операциях, связанных с применением кислорода, имеет практический интерес.

При испытаниях катализаторов в лабораторных условиях при атмосферном давлении с помощью хроматографического анализа фиксируется только основной продукт – метанол, количе-

ство которого, в общем, отражает изменение активности катализатора при дезактивации и окислительно-восстановительных обработках. Следует заметить, что активность катализатора, дезактивированного в промышленной колонне синтеза, ~ в 3 раза ниже свежего, что существенно отличается от показателей работы катализатора в промышленных условиях. Как было показано модельными расчетами [7], при работе в составе рецикловой схемы производительность колонны синтеза становится менее чувствительной к изменению активности катализатора. При постоянной концентрации метанола на входе в колонну его концентрация на выходе и производительность аппарата растут с увеличением активности катализатора (характеризуется величиной предэкспоненты константы скорости реакции). Однако параметрическая чувствительность колонны в отношении активности катализатора оказывается существенно ниже, когда она работает в составе рецикловой схемы. Это обусловливается изменением состава циркуляционного газа, т.к. уменьшение степени переработки водорода и оксидов углерода, как результат меньшей каталитической активности, компенсируется увеличением скорости реакции за счет их более высокой концентрации, и снижение производительности аппарата оказывается не столь значительным. Таким образом, изменение внутреннего параметра объекта – активности катализатора вызывает изменение внешнего параметра для колонны – состава циркуляционного газа, что поддерживает приемлемый режим работы всей схемы.

По результатам лабораторных исследований было установлено, что при определенных режимах окисления (температура и концентрация кислорода в смеси) возможно частичное восстановление активности катализатора, дезактивированного как в условиях лабораторных исследований, так и при промышленной эксплуатации. В температурном диапазоне 100-300 °С лучшие результаты были получены при реокислении катализатора при 175 °С газом с низкой (~1 об.%) концентрацией кислорода (табл. 1).

Фазовый состав и дисперсность соединений меди и цинка оценивали по данным рентгенографии, где снимали рентгенограммы исходного катализатора в окисленном состоянии и после восстановления водородом. Восстановление проводили газовой смесью ~20 об.% водорода в аргоне при ступенчатом подъеме температур от 150 до 250 °С, после этого катализатор охлаждали в токе инертного газа. Свежий катализатор характеризуется ярко выраженными рефлексамии оксида меди и слабо выраженными рефлексамии оксида цинка. Острый рефлекс при $2\theta \approx 26$ гр. относится к угле-

роду, поскольку графит (1-2%) добавляется при таблетировании катализаторной массы (рисунок). После восстановления фаза оксида меди исчезает и появляются характерные рефлексии металлической меди, оценочный размер кристаллита которой составляет ~80 Å; также более четко проявляется рефлекс оксида цинка, который совпадает с таковым для оксида меди, $2\theta \approx 36$ гр. На рентгенограмме отработанного катализатора идентифицируются рефлексии, соответствующие фазам оксидов меди (I и II) и цинка. Данные рефлексии более четко очерчены, что говорит о существенно меньшей дисперсности этих соединений по сравнению со свежим катализатором. При восстановлении отработанного катализатора медный компонент также проявляется в виде металла, средний размер кристаллита составляет ~150 Å, что в два раза выше, чем в свежем катализаторе. Термообработка дезактивированного катализатора на воздухе при температуре 300 °С в течение 3 ч приводит к более глубокому окислению медного компонента от Cu_2O к CuO . Восстановление прокаленного таким образом катализатора качественно не изменяет его фазовый состав по сравнению с начальной картиной: медный компонент фиксируется в виде фазы низкодисперсного металла, размеры кристаллитов оксида цинка также существенно больше, чем в свежем катализаторе.

Таблица 1

Лабораторные испытания катализатора при атмосферном давлении

Table 1. Laboratory tests of the catalyst at atmospheric pressure

№ п/п	Способ обработки катализатора	Производительность при 275 °С, мкмоль/с·г	Активность по отношению к свежему катализатору, %	Степень реактивации катализатора, %
1	Свежий катализатор	0,0365	100,0	-
2	Дезактивирован в лабораторных условиях	0,0234	64,1	100,0
3	Реокислен 175 °С, воздух	0,0296	81,1	126,5
4	Отработанный из промышленной колонны синтеза	0,0105	28,8	100,0
5	Реокислен 175 °С, 1% O_2/N_2	0,0162	44,4	154,3
6	Реокислен 175 °С, воздух	0,0120	32,9	114,3

Опытно-промышленные испытания по окислительно-восстановительной регенерации катали-

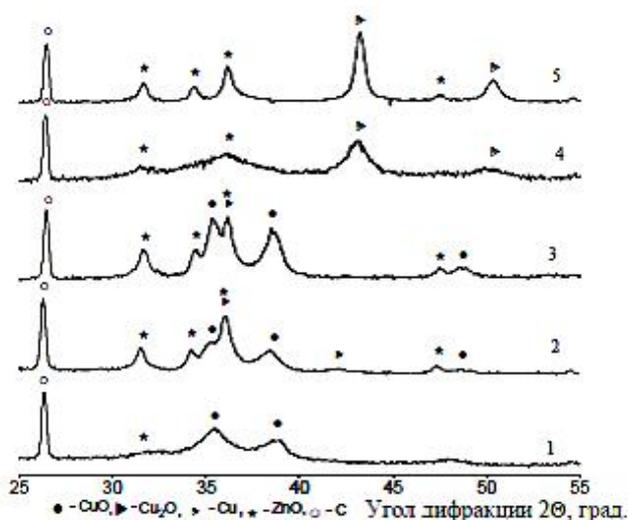


Рис. Рентгенограммы метанольного катализатора $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (44 мас.% Cu), прошедшего окислительно-восстановительную обработку: 1 – свежий катализатор, 2 – отработанный катализатор, 3 – отработанный катализатор прокален на воздухе при 300 °С, 4 – свежий катализатор восстановлен водородом при 250 °С, 5 – отработанный катализатор восстановлен водородом при 250 °С

Fig. X-ray pattern of methanol catalyst $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu mass 44%) after redox treatment: 1 – fresh catalyst, 2 – spent catalyst, 3 – spent catalyst after annealing in air at 300 °С, 4 – fresh catalyst reduced with hydrogen at 300 °С, 5 – spent catalyst reduced with hydrogen at 250 °С

затора синтеза были реализованы в производстве метанола в колонне с объемом загрузки ~5 т. Окисление катализатора проводили азото-воздушной смесью с начальной концентрацией кислорода ~0,3 об.% при температуре ~130 °С и давлении в системе 0,35 МПа. Постепенно концентрацию кислорода увеличили до 2,5 об.%, при этом температура в слое поднималась до 190-210 °С; в конце процесса концентрация кислорода составила ~8,0%, а температура не превышала 240 °С. Окислительная операция продолжалась в течение 60 ч. Затем, после охлаждения катализатора до 130 °С и его продувки азотом (содержание кислорода менее 0.3 об.%), начинали подачу водорода в

систему. Начальная температура восстановления ~135 °С, концентрация водорода в газовой смеси ~2,5 об.%, давление в системе 1,1 МПа. В первый час восстановления температура поднялась до ~150 °С, конечная температура не превышала 190 °С при концентрации водорода ~8 об.%. Продолжительность восстановления составила 25 ч. Далее агрегат был переведен в продуцирующий режим синтеза метанола.

В промышленной колонне синтеза эксплуатацию катализатора начинают при возможно более низкой температуре, так, чтобы снизить интенсивность процесса спекания активного медного компонента. В данном случае температура на входе в первый слой свежего катализатора составляла 216 °С, а на выходе из последнего слоя – 249 °С. При длительной эксплуатации (~3 лет) катализатор постепенно дезактивируется, и, чтобы поддерживать расчетную производительность агрегата, температуру повышают. В данном случае температура на входе в первый слой составила 245 °С, а на выходе из последнего слоя – 286 °С. Селективность катализатора при этом также ухудшается, суммарное содержание побочных продуктов увеличилось в 3-4 раза. Среди побочных веществ растет доля более тяжелых кислородсодержащих продуктов (алифатические спирты) и уменьшается доля относительно коротких углеводородов (табл. 2).

После проведения операции окисления-восстановления катализатора наблюдается некоторое улучшение его каталитических свойств как в отношении производительности по целевому продукту, так и селективности; хотя температурный режим в слое остается на высоком уровне. Следует заметить, что после реактивации в продуктах существенно уменьшается доля парафиновых углеводородов. Через относительно непродолжительное время эксплуатации селективность снижается до уровня дезактивированного катализатора.

Таблица 2

Параметры эксплуатации катализатора в промышленной колонне синтеза
Table 2. Parameters of catalyst operation in an industrial column of synthesis

№ п/п	Время и режим эксплуатации катализатора	Температура в слое, вход/выход, °С	Съем метанола, $\frac{\text{т метанола}}{\text{т нм}^3\text{СГ}}$	Образование побочных продуктов			
				Содержание примесей, ppm	Метил-формиат, мас.доля	Спирты C_{2-6} , мас.доля	Углеводороды, мас.доля
1	Свежий катализатор (80 сут эксплуатации)	216/249	0,421	235	0,29	0,45	0,09
2	Длительная эксплуатация (перед реактивацией)	245/286	0,403	870	0,17	0,53	0,09
3	После реокисления	243/271	0,433	640	0,20	0,54	0,06
4	Реокисленный (45 сут эксплуатации)	243/282	0,418	911	-	-	-

Согласно результатам исследований [9], маршруты образования метанола и более высоких спиртов имеют общие стадии, поэтому изменения селективности по мере дезактивации катализатора по целевому и побочным продуктам оказываются взаимосвязанными. Существенного изменения дисперсности оксидных соединений меди и цинка после проведения окислительно-восстановительной обработки катализатора не наблюдается, однако это не исключает формирование их более дефектной и химически активной структуры. Вместе с этим, при данной окислительной обработке происходит удаление с поверхности катализатора различных углеводородных частиц и поверхностных соединений, некоторые из которых являются интермедиатами при образовании наблюдаемых продуктов. Как правило, дезактивация катализатора вызвана сразу несколькими причинами, в числе которых спекание мелких кристаллитов и блокировка активной поверхности углеводородами [10]. В этой связи относительно кратковременный положительный эффект от окислительно-восстановительной операции может быть обусловлен «очисткой» поверхности катализатора от нежелательных углеводородов и повышением активности меди за счет увеличения ее дефектности.

Влияние размеров кристаллитов активного компонента на селективность катализатора может быть обусловлено изменением концентраций различных поверхностных интермедиатов при изменении степени окисления поверхности меди. Согласно результатам исследования активности ряда медьсодержащих катализаторов с широким диапазоном дисперсности медного компонента, размер кристаллитов оксида меди определяет степень окисления меди в каталитических реакциях с участием реагентов, содержащих кислород [10]. Наблюдаемый эффект может быть интерпретирован в рамках теории взаимодействия катализатора и компонентов реакционной среды [11], согласно которой сопряжение стадий каталитической реакции и химической реакции формирования твердого тела, где скорость диффузионного переноса активного кислорода в объеме твердого тела зависит от его дисперсности, определяет концентрацию активных центров для катализа. Поэтому соотношение поверхностных метиленовых и кислородсодержащих частиц изменяется с увеличением размеров кристаллитов меди, что и выражается в ухудшении селективности катализатора по метанолу.

Кафедра технологии неорганических веществ

ВЫВОДЫ

1. Дезактивация медьсодержащего катализатора в условиях промышленного синтеза метанола обуславливается расслоением фазы твердых растворов и укрупнением кристаллитов оксидов меди и цинка.

2. Наряду с уменьшением производительности по метанолу дезактивация катализатора сопровождается увеличением количества более длинных кислородсодержащих и парафиновых углеводородов.

3. Путем проведения операции реокисления-восстановления дезактивированного катализатора удается на некоторое время частично восстановить его начальные каталитические свойства – производительность и селективность по целевому продукту.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Khassin A.A., Minyukova T.P., Yurieva T.M.** // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. P. 67-74.
2. **Burch R., Golunski S.E., Spencer M.S.** // *J. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. N 15. P. 2683-2691.
3. **Морозов Л.Н., Костров В.В., Кириллов И.П.** // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИГХТУ. 1980. С. 115-119; **Morozov L.N., Kostrov V.V., Kirillov I.P.** The problems of Kinetic and Catalysis: collection of articles. Ivanovo. ISUCT. 1980. P. 115-119 (in Russian).
4. **Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Макарова О.В.** // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 769-773; **Yurieva T.M., Plyasova L.M., Kriger T.A., Makarova O.V.** // *Kinetika i Kataliz.* 1995. V. 36. N 5. P. 769-773 (in Russian).
5. **Морозов Л.Н., Новиков Е.Н., Костров В.В.** // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИГХТУ. 1984. С. 14-18; **Morozov L.N., Novikov Ye.N., Kostrov V.V.** // The problems of Kinetics and Catalysis: collection of articles. Ivanovo. ISUCT. 1984. P. 14-18 (in Russian).
6. **Атрошенко В.И., Слабун И.А., Рыжак И.А., Гавря Н.А., Горошко О.Н.** // Вест. Харьк. политех. ин-та. 1978. № 147. С. 12-16; **Athroschenko V.I., Slabun I.A., Ryzhak I.A., Gavrya N.A., Goroshko O.N.** // *Vest. Kharkov politekh. In-ta.* 1978. N 147. P. 12-16 (in Russian).
7. **Морозов Л.Н., Румянцев С.В., Буров А.В., Колосовский А.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 93-97; **Morozov L.N., Rumyantsev S.V., Burov A.V., Kolosovskiy A.L.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 93-97 (in Russian).
8. **Elliott D.J.** // *J. Catalysis.* 1988. V. 111. N 3. P. 445-449.
9. **Хьюз Р.** Дезактивация катализаторов. М.: Химия. 1989. 280 с.; **Hughes R.** Deactivation of Catalysts. М.: Khimiya. 1989. 280 p. (in Russian).
10. **Inui T., Suehiro M.** // *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.* 1988. V. 50. N 1. P. 24-34.
11. **Розовский А.Я.** Катализатор и реакционная среда. М.: Наука. 1988. 304 с.; **Rozovskiy A.Ya.** Catalyst and Reaction Medium. М.: Nauka. 1988. 304 p. (in Russian).