

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА CuO/ZnO/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р.Н. Румянцев, А.А. Смирнова, Е.С. Севергина, А.В. Афинеевский, Э.Л. Папулова, Т.А. Маркелова

Руслан Николаевич Румянцев (ORCID 0000-0002-7763-2028)*, Анастасия Александровна Смирнова (ORCID 0000-0001-9127-870X), Екатерина Сергеевна Севергина (ORCID 0000-0001-5522-7948), Андрей Владимирович Афинеевский (ORCID 0000-0001-6933-5130), Эльвира Леонидовна Папулова (ORCID 0009-0002-3366-1668), Татьяна Александровна Маркелова (ORCID 0009-0009-5054-3277)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский, 7, Российская Федерация, 153000

E-mail: rnr86@ya.ru*, 326813@bk.ru, katya.severgina@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, papulovaelvira@gmail.com, tanya.markelova.2003@mail.ru

В работе исследуется влияние добавок щелочноземельных металлов на формирование активной фазы и физико-химические свойства CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов. На основе комплексного анализа свойств, выполненного с применением рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также температурной адсорбции-десорбции газов, были изучены процессы, протекающие на стадии механохимической активации и дальнейшей термической обработки. Установлено, что оптимальное количество промотирующей добавки составляет 1-2 масс.%. Щелочноземельные металлы выполняют роль текстурного промотора и оказывают положительное влияние на прочностные свойства. Введение данной добавки позволяет повысить прочность на 15-20% по сравнению с непромотированными катализаторами. Показано, что введение в состав катализатора оксидов магния и кальция в количестве более 2 масс.% (в пересчете на металл) приводит к резкому снижению удельной поверхности катализатора, при этом сохраняется распределение пор, свойственное непромотированным и промышленным образцам. Наличие добавок приводит к уширению профиля пика восстановления и образованию на нем дополнительных максимумов, кроме того, установлено, что существенное влияние на восстановление оказывает и способ получения образцов.

Ключевые слова: оксид меди, оксид цинка, оксид алюминия, механохимическая активация, катализатор, щелочноземельные металлы

THE EFFECT OF ALKALINE EARTH METAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CuO/ZnO/Al₂O₃ CATALYSTS

R.N. Rumyantsev, A.A. Smirnova, E.S. Severgina, A.V. Afineevsky, E.L. Papulova, T.A. Markelova

Ruslan N. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-7763-2028)*, Anastasia A. Smirnova (ORCID 0000-0001-9127-870X), Ekaterina S. Severgina (ORCID 0000-0001-5522-7948), Andrey V. Afineevsky (ORCID 0000-0001-6933-5130), Elvira L. Papulova (ORCID 0009-0002-3366-1668), Tatyana A. Markelova (ORCID 0009-0009-5054-3277)

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Sheremetevskiy ave., 7, 153000, Russia

E-mail: rnr86@ya.ru*, 326813@bk.ru, katya.severgina@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, papulovaelvira@gmail.com, tanya.markelova.2003@mail.ru

The paper investigates the effect of alkaline earth metal additives on the formation of the active phase and the physico-chemical properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Based on a comprehensive analysis of properties performed using X-ray phase and X-ray diffraction analysis, as well

as temperature adsorption-desorption of gases, the processes occurring at the stage of mechanochemical activation and further heat treatment were studied. It was found that the optimal amount of the promotional additive is 1-2% by weight. Alkaline earth metals play the role of a textural promoter and have a positive effect on strength properties. The introduction of this additive makes it possible to increase the strength by 15-20% compared with non-motorized catalysts. It is shown that the introduction of magnesium and calcium oxides into the catalyst composition is more than 2% by weight (in terms of metal) leads to a sharp decrease in the specific surface area of the catalyst, while maintaining the pore distribution characteristic of non-motorized and industrial samples. The content of additives leads to a broadening of the recovery peak profile and the formation of additional maxima on it, in addition, it was found that the method of obtaining samples also has a significant effect on reduction.

Keywords: copper oxide, zinc oxide, aluminum oxide, mechanochemical activation, catalyst, alkaline earth metals

Для цитирования:

Румянцев Р.Н., Смирнова А.А., Севергина Е.С., Афинеевский А.В., Папулова Э.Л., Маркелова Т.А. Влияние добавок щелочноземельных металлов на свойства CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 76–85. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7103.

For citation:

Rumyantsev R.N., Smirnova A.A., Severgina E.S., Afineevsky A.V., Papulova E.L., Markelova T.A. The effect of alkaline earth metal additives on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 76–85. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7103.

ВВЕДЕНИЕ

Системы состава CuO/ZnO/Al₂O₃ широко применяются в качестве катализаторов для процесса получения метанола и низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производствах аммиака [1-3]. Данные процессы являются крупнотоннажными, а используемые катализаторы играют важную роль и должны обеспечивать необходимую глубину переработки синтез-газа и стабильность работы в течение длительного периода времени [2, 3].

Существующие способы приготовления CuO/ZnO/Al₂O₃ систем базируются на использовании процессов осаждения, золь-гель синтеза и бессточных технологий, основанных на осаждении из аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка [4-10]. Несмотря на относительно несложный компонентный состав CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, их синтез и исследование физико-химических свойств до сих пор привлекают внимание многих авторов [11-17]. Большинство работ посвящено исследованию влияния используемых прекурсоров, старения осадка и различных параметров процесса (концентрации исходных растворов, температуры) на формирование активной фазы, структуры, физико-химических и каталитических свойств [10-18]. Основной сложностью использования методов осаждения является их многостадийность и необходимость строгого контроля параметров процесса син-

теза, что усложняет переход от лабораторных технологий к промышленной реализации.

Для получения неорганических катализаторов и адсорбентов для промышленных процессов широко используется метод механохимического синтеза (МХС) [1-22]. Простота реализации, возможность получения катализаторов в высокодисперсном состоянии и с дефектной структурой позволяют ему стать достойной альтернативой традиционным синтезам. Кроме того, данный метод отличается большей экологичностью по сравнению с традиционными методами осаждения, поскольку исключает такие стадии как промывка осадка, сушка и очистка газовых выбросов.

Публикации, посвященные вопросам МХС CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, встречаются реже [20, 23, 24]. Так, например, авторы работы [23] предлагают проводить синтез катализатора в вибрационной и планетарной мельницах, активируя в них металлические порошки меди, цинка в присутствии карбоната аммония с введением γ-Al₂O₃ и добавок карбонатов щелочных металлов с последующей гидротермальной и термической обработкой системы. В статье [24] предлагается вариант «мягкого» МХС с использованием в качестве исходных компонентов нитратов меди, цинка и алюминия, активируемых совместно с щавелевой кислотой. Авторы показывают возможность получения катализатора со свойствами, близкими к промышленным аналогам ведущих зарубежных производителей.

В данной работе рассматривается возможность МХС CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов, а также исследуется влияние добавок щелочноземельных металлов кальция и магния на формирование активной фазы катализатора и его свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сырье и материалы

В качестве основного сырья в работе использовали следующие реагенты:

- оксид меди (CuO), содержание основного вещества – 99,9%;
- оксид цинка (ZnO), содержание основного вещества – 99,9%;
- оксид алюминия γ -Al₂O₃, содержание основного вещества не менее 98,5%;
- карбонат кальция CaCO₃, содержание основного вещества не менее 98,5%;
- карбонат магния MgCO₃, содержание основного вещества не менее 98,5%;
- щавелевая кислота H₂C₂O₄·2H₂O, содержание основного вещества 99,9%.

Подготовка образцов

Синтез каталитических систем проводился с применением метода механохимической активации с различными вариантами обработки. Базовый состав катализатора определялся, исходя из анализа литературных данных и элементного анализа промышленных каталитических систем [3]: Cu/Zn/Al = 57/25/18 масс.% в пересчете на оксиды. Количество промотирующей добавки щелочного металла (Mg, Ca) составляло: 0,5-5 масс.%. В качестве исходных соединений промоторов использованы оксиды MgO, CaO, которые были получены путем термического разложения карбонатов соответствующих металлов. Исходные компоненты перед началом работы взвешивались, загружались в реакционный стакан мельницы-активатора и подвергались обработке при подведенной энергии 39,5-158 кДж/г и соответствующем времени механохимической активации 15-60 мин. Механохимическая обработка проводилась в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия). Диаметр размольной камеры составляет 98 мм, а общий объем камеры 0,302 л. Частота колебаний составляла 930 мин⁻¹, амплитуда – 10 мм. Суммарная масса мелющих тел (ролик и кольцо) – 1194 г. Масса загружаемого материала – 50 г. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали ШХ-15. Полученные в ходе синтеза смеси прокачивали в муфельной печи при температуре 350 °С в течение 6 ч при скорости подъема температуры 5 °С. Полученный порошок обрабатывали в роторной мельнице в течение 60 с с целью разрушения агрегатов,

образовавшихся при прокаливании, и выравнивания дисперсного состава. Затем порошок формовали в гранулы путем таблетирования в матрице. Полученную таблетку разбивали на мелкие гранулы, выделив фракцию с размером 0,3-0,6 мкм, направляли на дальнейшие исследования, для части методов использовался катализатор в виде порошка.

Процедуры тестирования

Химические и физические свойства исходных и полученных компонентов были исследованы следующими методами:

– Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе POWDIX 600 с вертикальной θ - θ оптической схемой Брэгга-Брентано с неподвижным горизонтальным положением образца с использованием CuK α –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 30 кВ и 10 мА. Использовался быстродействующий кремниевый линейный детектор. Съемка проводилась в непрерывном режиме, т.е. не было задержек на конкретную точку. Расшифровка данных рентгеновского анализа проводилась с помощью базы данных Минкрисст.

– Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 150 °С в течении 60 мин.

– Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с помощью микроскопа Vega 3 TESCAN, совмещенного с приставкой энергодисперсионного анализа OXFORD.

– Прочность гранул на раздавливание определялась с помощью стационарного лабораторного прибора циклического действия ИПГ-1М, предназначенного для измерения величины силы разрушения гранулы при определении ее статической прочности. Для исследования порошки катализаторов смешивались с 1% графитового порошка ОСЧ (ГОСТ 23463-79) для улучшения формовочных свойств, после чего порошок загружался в матрицу, и формовались таблетки размером 5×5 мм. Выборка при измерении прочности лабораторных образцов составляла 5-10 гранул.

– Данные по термопрограммируемой десорбции (ТПД) получены на приборе «Хемосорб». Для получения кривых ТПД эксперименты проводилась при различных скоростях нагрева 10, 15, 20

и 25 °С/мин для каждого из образцов. Перед началом работы проводили восстановление катализатора в токе водорода при скорости нагрева 5 °С/мин до температуры в реакторе 300 °С и дальнейшей выдержкой в течение 1 ч. Затем печь и образец охлаждали до комнатной температуры в токе гелия. Далее при данной температуре проводили насыщение из смеси CO₂-He концентрацией 10 об. % CO₂. Десорбция CO₂ проводилась в диапазоне 25-300 °С со скоростью 10-25 °С/мин.

– Подготовка катализатора и его каталитические свойства. Перед началом работы проводилось восстановление катализатора следующим образом: гранулы фракционного состава 0,3-0,6 мкм засыпались в реактор, после чего подавался азот и обеспечивался плавный подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 120 °С. При достижении заданной температуры образец выдерживался 30 мин для удаления влаги. Далее в азот дозировался водород, исходя из его содержания в смеси 10%, температура в реакторе поднималась со скоростью 5 °С/мин до 250 °С, при достижении заданной температуры образец выдерживался в течение 1 ч; далее содержание водорода в смеси увеличивалось с 10 до 20%. Температура в слое катализатора фиксировалась с помощью термопары и не превышала при восстановлении 5 °С. Каталитическую активность образцов исследовали на установке проточного типа высокого давления. Объемная скорость газа составляла 10000 ч⁻¹. Температура в реакторе варьировалась от 200 до 300 °С. Давление процесса 2,0 МПа. Определение продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с двумя видами детекторов (ПИД и ДТП).

Межплоскостные расстояния d , размеры области когерентного рассеяния (ОКР) и среднее квадратичное значение микродеформаций ε были рассчитаны по данным рентгеноструктурного анализа.

Идентификацию кристаллических фаз на дифрактограммах проводили путем сравнения численных межплоскостных расстояний с меж-

плоскостными расстояниями, приведенными в базе данных Минкрисст. Межплоскостные расстояния d рассчитаны по уравнению Вульфа - Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta},$$

где λ – длина волны; $\theta = X_c/2$ – угол дифракции:

$$X_c = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta)d\theta}{I_{\max}} \text{ или } X_c = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (I_i + I_{i+1})\Delta\theta}{2I_{\max}}, \quad (1)$$

X_c – центр тяжести рефлекса; I – интенсивность при угле дифракции θ ; I_{\max} – максимальная интенсивность; $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$; θ_1 и θ_2 – границы сечения пика.

Расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) был выполнен с использованием уравнения Шеррера [25]:

$$D_{\text{окр}} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

где $D_{\text{окр}}$ – размер области когерентного рассеяния; K – фактор формы, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения (1,5406 Å), θ – угол дифракции, β – полная ширина на полувысоте.

Микродеформации, обусловленные кристаллическим несовершенством, рассчитаны по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4tg\theta}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование образцов методом низкотемпературной десорбции азота показывает, что введение добавок оксидов кальция и магния приводят к снижению удельной поверхности с ростом количества вводимой добавки. Несмотря на то, что количество вводимого промотора не превышает 5%, удельная поверхность снижается значительно (табл. 1). Такой характер снижения может быть обусловлен как введением оксидов магния и кальция, имеющих низкую поверхность, так и с образованием в процессе их активации мелкодисперсных непористых карбонатов и гидроксидов, которые также могут блокировать поры катализатора в процессе активации.

Таблица 1

Влияние добавок щелочноземельных металлов на величину удельной поверхности
Table 1. Effect of additions of alkaline earth metals on the specific surface area

№ образца	Состав активируемой смеси	Температура прокаливания, °С	Удельная поверхность (м ² /г) при введении кальция и магния		
			0,5 масс. %	2 масс. %	5 масс. %
1	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ +MgO	350 °С	15,8	10,2	4,2
2	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ +CaO		15,2	10,2	3,5
3	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ +MgO/H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O		68	55	32
4	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ +CaO/H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O		64	52	30

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в процессе механической активации смеси оксидов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при соотношении исходных компонентов 57/25/18 масс.% в пересчете на оксиды, совместно с оксидами кальция и магния, при подведенной энергии 39,5 кДж/г, соответствующей времени обработки 15 мин, с количеством промотора 0,5-5 масс.%, наблюдаются уширенные рефлексы в области углов $2\Theta = 33-37^\circ$, что косвенно свидетельствует об образовании фазы твердых растворов оксидов меди и цинка. При активации оксидной системы на дифрактограммах не фиксируется соединений, относящихся к фазам оксидов магния и кальция, очевидно это связано с тем, что в процессе активации происходит измельчение с образованием рентгеноаморфной фазы, кроме того нельзя исключать и тот факт, что добавка щелочноземельного металла, вводимая в малом количестве, затрудняет идентификацию. При активации аналогичной смеси оксидов с добавлением щавелевой кислоты в соотношении 1:1 на стадии механической активации наблюдается интенсивное взаимодействие исходных компонентов с образованием оксалатов меди и цинка. Рефлексы соединений магния и кальция на дифрактограммах отсутствуют. Термическая обработка образцов, полученных из оксидных систем, при температуре 350°C приводит к увеличению интегральной интенсивности фаз индивидуальных оксидов меди, цинка и алюминия, при этом на дифрактограмме не наблюдается фаз соединений кальция и магния. При взаимодействии системы с добавкой щавелевой кислоты, после аналогичной термической обработки на рентгенограммах наблюдаются рефлексы фаз гидроксидов и карбонатов магния и кальция (рис. 1-2). Очевидно, что во время активации протекают процессы гидратации и карбонизации оксидов Mg и Ca вследствие их взаимодействия с влагой и диоксидом углерода, содержащимися в воздухе, а также с кристаллизационной водой щавелевой кислоты. Кроме того, при термическом разложении оксалатов наблюдается выделение CO и CO_2 в газовую фазу, что также может приводить к образованию карбонатов. Уширение рефлексов в области углов $2\Theta = 33-37^\circ$ указывает на протекающие процессы кристаллизации и более глубокое взаимодействие между оксидами меди и цинка с образованием их твердого раствора. Обработка данных рентгеноструктурного анализа показывает, что количество и тип введенной добавки щелочноземельного металла не оказывает существенного влияния на размер кристаллитов оксидов меди и цинка. Так, в случае получения

промотированного катализатора из оксидов, размер ОКР оксида цинка составляет 25 нм, меди – 20 нм. При получении катализатора с добавкой щавелевой кислоты синтез проходит в более мягких условиях. Кристаллизационная вода, содержащаяся в щавелевой кислоте, препятствует агрегированию частиц при активации. Кроме того, взаимодействие оксидов со щавелевой кислотой протекает, в первую очередь, на поверхности оксидов, а обработка, способствующая обновлению поверхности, приводит к образованию более мелкодисперсных частиц оксалатов меди и цинка. При прокаливании этих частиц образуются более высокодисперсные оксиды. При данном способе получения образуются оксиды меди и цинка с одинаковым размером ОКР 18 нм. Величину ОКР обычно принимают за размер первичных частиц – кристаллитов, однако, необходимо учитывать, что размер ОКР меньше размера кристаллита, так как он не включает в себя внешние его аморфизированные слои, а величина микродеформаций включает в себя все искажения кристаллической решетки, которые вызваны точечными (дефекты Френкеля и Шоттки), линейными (краевые и винтовые дислокации) и другими видами дефектов. Расчеты показывают, что влияние количества вводимой добавки на среднеквадратичную величину микродеформаций несущественно. При этом более дефектная структура образуется при получении катализаторов из оксидов, величина микродеформаций в этом случае составляет 0,72%, при синтезе с использованием щавелевой кислоты она равна 0,59%.

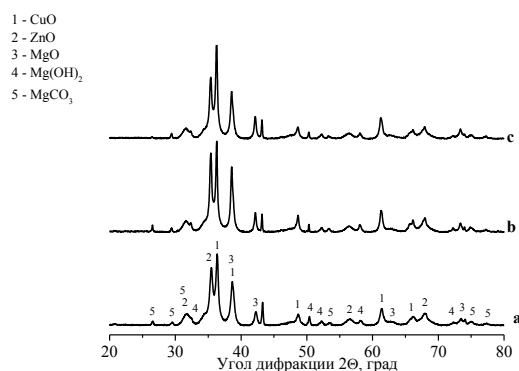


Рис. 1. Рентгенограммы образца №3, прокаленного при 350°C . Содержание магния, масс. %: а – 0,5, б – 2, с – 5.
1 – CuO , 2 – ZnO , 3 – MgO , 4 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 5 – MgCO_3
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sample № 3 calcined at 350°C
Magnesium content, wt. %: a – 0.5, b – 2, c – 5. 1 – CuO ,
2 – ZnO , 3 – MgO , 4 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 5 – MgCO_3

Из анализа литературных данных [2] видно, что $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы имеют мезопо-

ристую структуру, для которой характерны изотермы адсорбции–десорбции IV типа по классификации ИЮПАК. Характер распределения пор промотированных катализаторов схож с промышленным аналогом.

В табл. 2 приведены распределения пор, характерные для образцов катализаторов с содержанием щелочного металла 2 масс.%. Установлено, что для всех катализаторов характерны мезопоры с диаметром от 3,5 до 30 нм, с преобладанием пор размером 6-30 нм.

Исследования процессов предварительной активации катализатора (восстановления) показывают, что введение в состав катализатора добавок щелочных металлов в количестве 0,5-5 масс.% оказывает влияние на процессы восстановления. Анализируя зависимости поглощения водорода от температуры, можно сделать вывод о том, что введение промотирующих добавок смещает температурный максимум восстановления в сторону более высоких температур (рис. 3 a-d). Увеличение содержания добавок приводит также к уширению профиля пика восстановления и образованию на нем дополнительных максимумов. Существенное влияние оказывает и способ получения образцов. Можно наблюдать, что образцы с более развитой удельной поверхностью (полученные с использованием щавелевой кислоты) и пористой структурой имеют максимумы при более высоких температурах. Очевидно, образцы, обладающие развитой удельной поверхностью, имеют большее количество активных центров, кроме того, развитая пористая структура приводит к затруднению отвода образовавшейся при восстановлении воды, что в

свою очередь может приводить к смещению как температурных максимумов восстановления, так и температурного диапазона восстановления в сторону более высоких температур. С технологической точки зрения в процессе предэксплуатационной активации катализатора необходимо обеспечить плавные условия восстановления, чтобы избежать спекания меди и, как следствие, снижения активной поверхности катализатора. Исходя из этого, можно предположить, что смещение температурных максимумов, а также широкий температурный диапазон восстановления будут оказывать положительное влияние и минимизировать фактор частичной дезактивации катализатора в процессе его предэксплуатационного восстановления.

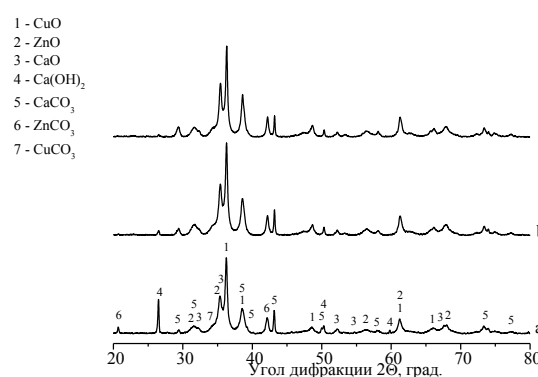


Рис. 2. Рентгенограммы образца №4, прокаленного при 350°C. Содержание кальция, масс. %: а – 0,5, б – 2, с – 5. 1 – CuO, 2 – ZnO, 3 – CaO, 4 – Ca(OH)₂, 5 – CaCO₃, 6 – ZnCO₃, 7 – CuCO₃

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sample N 4 calcined at 350 °C. Calcium content, wt. %: a – 0.5, b – 2, c – 5. 1 – CuO, 2 – ZnO, 3 – CaO, 4 – Ca(OH)₂, 5 – CaCO₃, 6 – ZnCO₃, 7 – CuCO₃

Таблица 2

Распределение пор по размерам
Table 2. Pore size distribution

Диаметр пор D_i , нм	$(dV_i/V_{\Sigma}) \cdot 100$, %			
	dV_i – объем пор i -го размера, V_{Σ} – суммарный объем пор			
	Образец 1*	Образец 2*	Образец 3*	Образец 4*
3,50	5,25	4,04	6,22	5,02
4,43	0,72	2,05	2,32	1,33
5,86	14,97	12,55	17,22	16,47
8,44	15,52	13,6	19,44	18,25
14,99	21,34	17	30,2	28,7
29,35	42,2	50,76	24,6	30,23

Примечание: *Условия получения образцов см. таблица 1. Содержание промотирующей добавки в образцах составляет 2 масс. %

Note: *See Table 1 for sample preparation conditions. The content of the promoting additive in the samples is 2 wt. %

Процесс синтеза метанола является гетерогенным, поэтому важным аспектом является изучение адсорбции–десорбции газов, входящих в состав

реакционной смеси. Расчет энергии активации производился на основе данных кривой ТПД для исследуемых каталитических систем, в зависимости

от скорости съемки в рабочем диапазоне от 50 до 300 °С (рис. 4). Температурные максимумы спектров, снятых при разных скоростях нагрева, располагаются следующим образом: Т1(10 °С/мин) = 109 °С, Т2(15 °С/мин) = 108 °С, Т3(20 °С/мин) = 115 °С, Т4(25 °С/мин) = 114 °С, Т5(30 °С/мин) = 115°С. Линейная зависимость была получена с использованием метода Киссинджера $\frac{\ln T^2}{\beta} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (рис. 5). Тангенс угла наклона данной прямой позволил рассчитать энергию активации процесса адсорбции диоксида углерода, которая составляет 133 и 124 кДж/моль у образцов №2 и №4, содержащих в своем составе 2 масс.% кальция. У образцов №1 и №3, промотированных аналогичным количеством магния, энергия активации равна 113 и 117 кДж/моль. Так же было установлено, что с уве-

личением количества вводимой добавки щелочно-земельного металла энергия активации возрастает.

Изучение каталитических свойств проводилось по проточной схеме на каталитической установке при давлении 2 МПа. Установлено, что добавка щелочноземельных металлов в количестве 0,5-2 масс.% не оказывает существенного влияния на каталитические свойства (по сравнению с образцом без добавок и промышленным катализатором [2]). Дальнейшее увеличение концентрации вводимой добавки приводит к снижению производительности по метанолу, по сравнению с непомотированными образцами. Очевидно, это связано с тем, что при введении большего количества промотора приводит к ухудшению его физико-химических свойств (снижению общей удельной поверхности, активной поверхности). Данные по активности сведены в табл. 3.

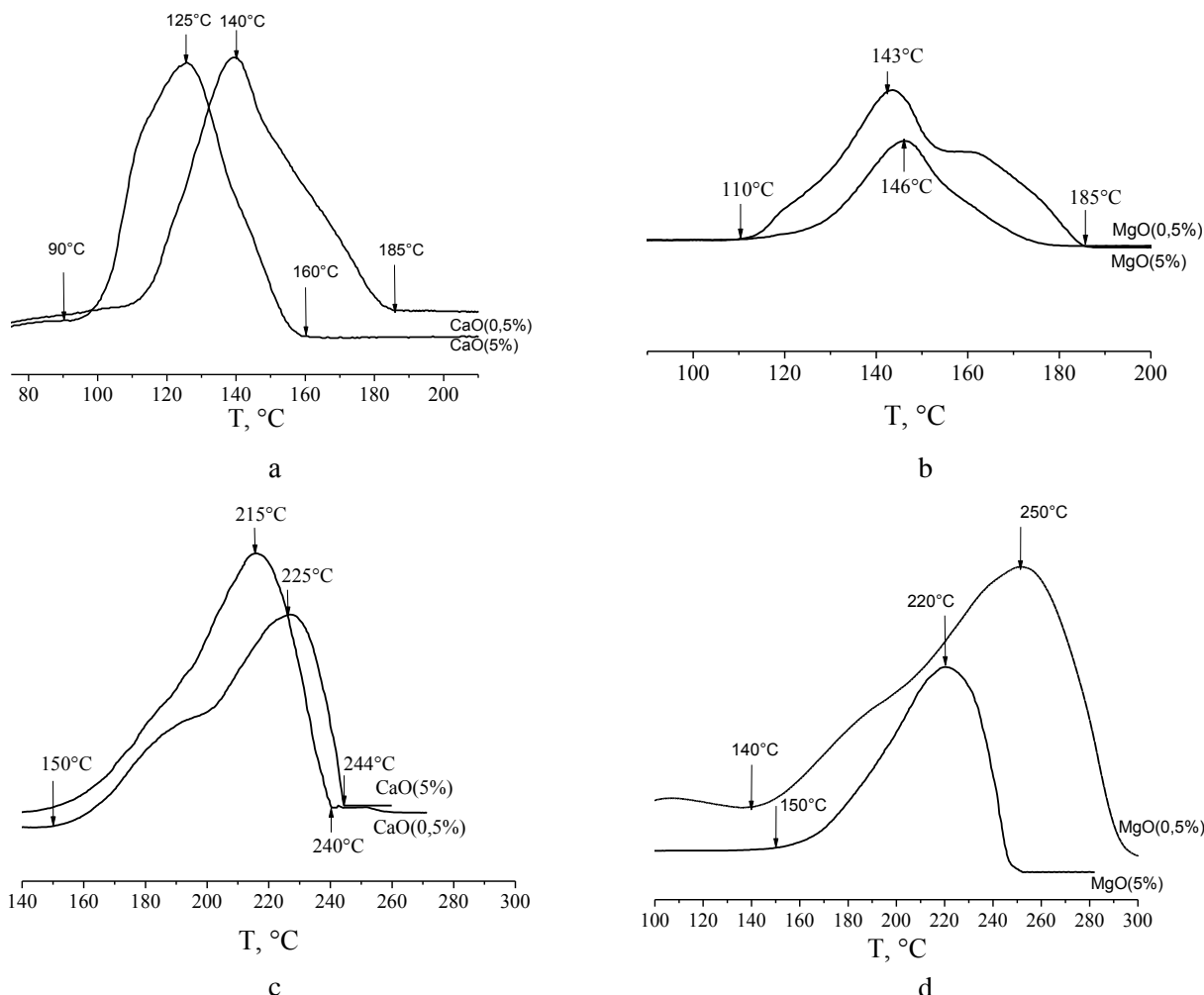


Рис. 3. Спектры температурно-программируемого восстановления (ТПВ) образцов, промотированных кальцием (а, с) и магнием (b, d). Содержание кальция и магния, масс. %: 1- 0,5; 2-5

Fig. 3. Temperature programmed recovery (TPR) spectra of samples promoted with calcium (a, c) and magnesium (b, d). Calcium and magnesium content, wt. %: 1-0.5; 2-5

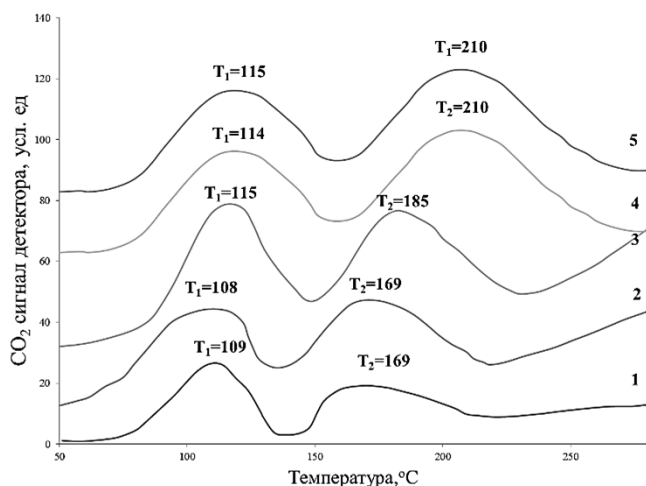


Рис. 4. Термосорбционные спектры CO_2 на катализаторе с добавкой 2 масс.% кальция 1) 10 °C/мин, 2) 15 °C/мин, 3) 20 °C/мин, 4) 25 °C/мин, 5) 30 °C/мин

Fig. 4. Thermal sorption spectra of CO_2 on a catalyst with the addition of 2 wt.% calcium 1) 10 °C/min, 2) 15 °C/min, 3) 20 °C/min, 4) 25 °C/min, 5) 30 °C/min

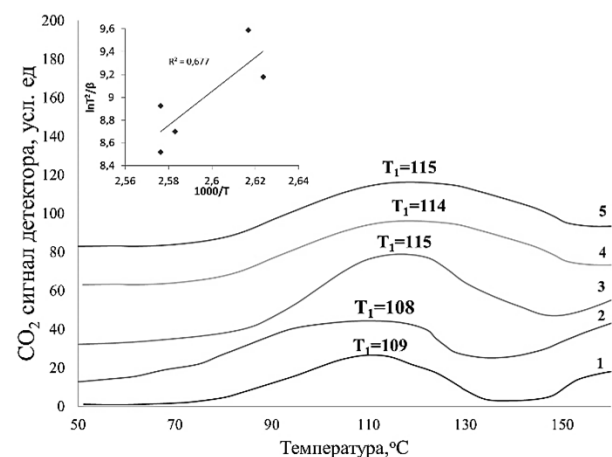


Рис. 5. Результаты изучения термодесорбции CO_2 на катализаторе с добавкой 2 масс.% кальция при разных скоростях нагрева в интервале 90–130 °C. Вставка: координаты Киссингера

$$\frac{\ln T^2}{\beta} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

Fig. 5. Results of studying the thermal desorption of CO_2 on a catalyst with the addition of 2 wt.% calcium at different heating rates in the range 90–130 °C. Insert: Kissinger coordinates

$$\frac{\ln T^2}{\beta} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

Исследования механической прочности сформованных в гранулы размером 5×5 мм катализаторов показывают, что наилучшими показателями по прочности обладают образцы с добавками 2 масс.% кальция. Так, средняя прочность на раздавливание образца № 2 составляет 168 Н, для образца № 4 – 146 Н. Образцы с добавками магния показывают меньшую прочность. Для образца № 1 она равна 120 Н, для образца № 3 – 114 Н. Следует

обратить внимание, что непромотированные катализаторы имеют прочность на уровне 100 Н.

Таблица 3

Каталитические свойства образцов
Table 3. Catalytic properties of samples

№ Образца*	Содержание добавки, масс.%		
	0,5	2	5
	Производительность по метанолу при 250 °C, мкмоль/Г _{кат} ·с		
1	0,019	0,013	0,009
2	0,017	0,011	0,008
3	0,035	0,032	0,023
4	0,032	0,030	0,020

Примечание: *соответствует таблице 1

Note: *corresponds to table 1

ВЫВОДЫ

На основе данных по физико-химическим свойствам, прочностным характеристикам и каталитической активности определено оптимальное содержание промотирующей добавки щелочноземельного металла в катализаторе, которое составляет 1–2 масс.%, что позволяет сохранить его высокие физико-химические свойства.

Щелочноземельные металлы выполняют роль текстурного промотора и необходимы для придания лучших формовочных и прочностных свойств.

Промотирование катализатора оксидами кальция и магния приводит к смещению температурных максимумов и уширению температурного диапазона восстановления, что будет оказывать положительное влияние при эксплуатации и минимизировать фактор частичной дезактивации катализатора в процессе его предэксплуатационной активации.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сазонов И.В.** Катализаторы синтеза метанола. *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2010. № 2. С. 117–122.
2. **Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Гришин И.С.** Исследование свойств CuO/ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 56–64 DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
3. **Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А.С.** Обзор промышленных технологий получения метанола из природного газа. *Усп. в химии и хим. технологии*. 2021. Т. 35. № 8. С. 143–146.
4. **Dalena F., Senatore A., Marino A., Gordano A., Basile M., Basile A.** Chap. 1 Methanol production and applications: an overview. In: *Methanol. Science and Engineering*. 2018. P. 3–28. DOI: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
5. **Usmanova M.M., Dolgov V.V., Ashurov N.R., Rashidova S.S., Dadahodzhaev T.** Obtaining of nanocatalyzers for low-temperature conversion of oxide carbon (CuO/ZnO/Al₂O₃) with reduced copper content. *Bull. Karaganda Univ. Chem. ser.* 2020. N 1(97). P. 104–109. DOI: 10.31489/2020Ch1/104-109.
6. **Ali K.A., Abdullah A.Z., Mohamed A.R.** Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 44. P. 508–518. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.010.
7. **Ning W., Shen H., Liu H.** Study of the effect of preparation method on CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 211. N 2. P. 153–157. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00871-1.
8. **Barroso M.N., Gomez M.F., Gamboa J.A., Arrúa L.A., Abello M.C.** Preparation and characterization of CuZnAl catalysts by citrate gel process. *J. Phys. Chem. Solids*. 2006. V. 67. N 7. P. 1583–1589. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.114.
9. **Zhang Q. C., Cheng K. P., Wen L. X., Guo K., Chen J.F.** A study on the precipitating and aging processes of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized in micro-impinging stream reactors. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 40. P. 33611–33621. DOI: 10.1039/C6RA02512A.
10. **Комова З.В., Зрелова И.П., ВейнбENDER А.Я., Шкитина В.И., Крендель А.И., Шаркина В.И., Боевская Е.А.** Бессточная технология получения медьсодержащих катализаторов. *Катализ в пром-сти*. 2007. № 5. С. 43–50.
11. **Mateos-Pedrero C, Silva H., Pacheco Tanaka D.A., Liguori S., Iulianelli A., Basile A., Mendes A.** CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: The role of the support polarity ratio and surface area. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 174. P. 67–76. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.039.
12. **Mota N., Guil-Lopez R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M.** Highly active Cu/ZnO–Al catalyst for methanol synthesis: effect of aging on its structure and activity. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 37. P. 20619–20629. DOI: 10.1039/C8RA03291B.
13. **Baltes C., Vukojevic S., Schuth F.** Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 334–344. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.004.
14. **Ahoba-Sam C., Olsbye U., Jens K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today*. 2018. V. 299. P. 112–119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
15. **Bellotti D. Rivarolo M., Magistri L., Massardo A.F.** Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide. *J. CO₂ Util.* 2017. V. 21. P. 132–138. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.07.001.

REFERENCES

1. **Sazonov I.V.** Catalysts for methanol synthesis. *Izv. vuzov. Neft' Gaz*. 2010. N 2. P. 117–122 (in Russian).
2. **Rumyantsev R.N., Batanov A.A., Zimbalist I.N., Pyin A.A., Gordina N.E., Grishin I.S.** Investigation of the properties of CuO ZnO-Al₂O₃ catalysts for the synthesis of methanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 56–64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
3. **Sovetin F.S., Hartman T.N., Pankrushina A.V., Aseev K.M., Pavlov A.S.** Review of industrial technologies for obtaining methanol from natural gas. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2021. V. 35. N 8. P. 143–146 (in Russian).
4. **Dalena F., Senatore A., Marino A., Gordano A., Basile M., Basile A.** Chap. 1. Methanol production and applications: an overview. In: *Methanol. Science and Engineering*. 2018. P. 3–28. DOI: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
5. **Usmanova M.M., Dolgov V.V., Ashurov N.R., Rashidova S.S., Dadahodzhaev T.** Obtaining of nanocatalyzers for low-temperature conversion of oxide carbon (CuO/ZnO/Al₂O₃) with reduced copper content. *Bull. Karaganda Univ. Chem. ser.* 2020. N 1(97). P. 104–109. DOI: 10.31489/2020Ch1/104-109.
6. **Ali K.A., Abdullah A.Z., Mohamed A.R.** Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 44. P. 508–518. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.010.
7. **Ning W., Shen H., Liu H.** Study of the effect of preparation method on CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 211. N 2. P. 153–157. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00871-1.
8. **Barroso M.N., Gomez M.F., Gamboa J.A., Arrúa L.A., Abello M.C.** Preparation and characterization of CuZnAl catalysts by citrate gel process. *J. Phys. Chem. Solids*. 2006. V. 67. N 7. P. 1583–1589. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.114.
9. **Zhang Q. C., Cheng K. P., Wen L. X., Guo K., Chen J.F.** A study on the precipitating and aging processes of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts synthesized in micro-impinging stream reactors. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 40. P. 33611–33621. DOI: 10.1039/C6RA02512A.
10. **Komova Z. V., Matrelova I. P., Weinbender A. Ya. Shkitina V.I., Kreindel A.I., Sharkina V.I., Boevskaya E.A.** Drainless technology for obtaining copper-containing catalysts. *Katal. Promysh.* 2007. N. 5. P. 43–50 (in Russian).
11. **Mateos-Pedrero C, Silva H., Pacheco Tanaka D.A., Liguori S., Iulianelli A., Basile A., Mendes A.** CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: The role of the support polarity ratio and surface area. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 174. P. 67–76. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.039.
12. **Mota N., Guil-Lopez R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M.** Highly active Cu/ZnO–Al catalyst for methanol synthesis: effect of aging on its structure and activity. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 37. P. 20619–20629. DOI: 10.1039/C8RA03291B.
13. **Baltes C., Vukojevic S., Schuth F.** Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 334–344. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.004.
14. **Ahoba-Sam C., Olsbye U., Jens K.J.** Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. *Catal. Today*. 2018. V. 299. P. 112–119. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.038.
15. **Bellotti D. Rivarolo M., Magistri L., Massardo A.F.** Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide. *J. CO₂ Util.* 2017. V. 21. P. 132–138. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.07.001.

16. Ильин А. А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П. Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
17. Zhang F., Xu X., Qiu Z., Feng B., Liu Y., Xing A., Fan M. Improved methanol synthesis performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst by controlling its precursor structure. *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. N 4. P. 772-781. DOI: 10.1016/j.gee.2020.11.027.
18. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2013. V. 38. N 22. P. 9541-9552. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.023.
19. Amrute A.P., De Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical synthesis of catalytic materials. *Chem.–A Eur. J.* 2021. V. 27. N 23. P. 6819-6847. DOI: 10.1002/chem.202004583.
20. Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Воробьева Г.А., Леонов А.В. Механохимический синтез-альтернативный эффективный метод приготовления композитных катализаторов. *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 5. С. 741-748. DOI: 10.31857/S0453881120050081.
21. Василевич А.В., Бакланова О.Н., Голинский Д.В., Тренихин М.В., Лавренов А.В. Механохимический синтез высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов для гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Химия*. 2018. Т. 11. № 4. С. 564-574. DOI: 10.17516/1998-2836-0100.
22. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E., Borisova T.N., Shamaeva N.V. Study of the kinetics of water desorption on binder-free pellets of SOD and LTA zeolites using model-free isoconversion analyzes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 280. P. 116-123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.028.
23. Комаров Ю. М., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Бабайкин Д.В. Влияние оксидов щелочных металлов на селективность процесса конверсии монооксида углерода в водород на медьсодержащих катализаторах. *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. № 1. С. 31-35. DOI: 10.1134/S1070427213010060.
24. Курникова А.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Гордина Н.Е. Мягкий механохимический синтез CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатора для процесса получения метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 21-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.
25. Aydın C., El-Nasser H. M., Yakuphanoglu F., Yahia I. S., Aksoy M. Nanopowder synthesis of aluminum doped cadmium oxide via sol-gel calcination processing. *J. Alloys Compd.* 2011. V. 09. N 3. P.854-858. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.111.
16. Piyin A. A., Veres K.A., Ivanova T.V., Seyoum M.B., Piyin A.P. Synthesis of a catalyst for low-temperature conversion of carbon monoxide in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 91-97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
17. Zhang F., Xu X., Qiu Z., Feng B., Liu Y., Xing A., Fan M. Improved methanol synthesis performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst by controlling its precursor structure. *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. N 4. P. 772-781. DOI: 10.1016/j.gee.2020.11.027.
18. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2013. V. 38. N 22. P. 9541-9552. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.023.
19. Amrute A.P., De Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical synthesis of catalytic materials. *Chem.–A Eur. J.* 2021. V. 27. N 23. P. 6819-6847. DOI: 10.1002/chem.202004583.
20. Morozova O.S., Firsova A.A., Tyulenin Yu.P., Vorobyova G.A., Leonov A.V. Mechanochemical synthesis—an alternative effective method for the preparation of composite catalysts. *Kinet. Katal.* 2020. V. 61. N 5. P. 741-748 (in Russian). DOI: 10.31857/S0453881120050081.
21. Vasilevich A.V., Baklanova O. N., Golinsky D. V., Trenikhin M. V., Lavrenov A.V. Mechanochemical synthesis of highly dispersed carbide-containing catalysts for the hydroconversion of heavy oil residues. *Zhurn. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. V. 11. N 4. P. 564-574 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-0100.
22. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E., Borisova T.N., Shamaeva N.V. Study of the kinetics of water desorption on binder-free pellets of SOD and LTA zeolites using model-free isoconversion analyzes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 280. P. 116-123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.028.
23. Komarov Yu. M., Piyin A.A., Smirnov N.N., Piyin A.P., Babaykin D.V. The effect of alkali metal oxides on the selectivity of the conversion of carbon monoxide to hydrogen on copper-containing catalysts. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2013. V. 86. N 1. P. 31-35 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427213010060.
24. Kournikova A.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova T.N., Severgina E.S., Gordina N.E. Soft mechanochemical synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the methanol production process. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 21-29 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.
25. Aydın C., El-Nasser H. M., Yakuphanoglu F., Yahia I. S., Aksoy M. Nanopowder synthesis of aluminum doped cadmium oxide via sol-gel calcination processing. *J. Alloys Compd.* 2011. V. 09. N 3. P. 854-858. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.111.

Поступила в редакцию 08.05.2024

Принята к опубликованию 20.11.2024

Received 08.05.2024

Accepted 20.11.2024