

Н. Ю. Хімач¹, Є. В. Полункін¹, М. М. Філоненко²,
С. Л. Мельникова¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

²Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова, Київ

E-mail: himyla@mail.ru

Активація каталізатора синтезу метанолу шляхом механічної дії

(Представлено академіком НАН України В. П. Кухарем)

Показано зростання каталітичної активності мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора синтезу метанолу, підданого механохімічній активації різними способами — шляхом дії механічного зсуву до початку каталітичної реакції та дії механічного удару безпосередньо в процесі реакції. З'ясовано, що механохімічній активації каталізатора в процесі реакції піддається лише ефективна добавка каталізатора. Встановлено, що за умов активації *in situ* при температурі 220 °С, тиску 0,1 МПа та оптимальній частоті вібрації реактора 5 Гц значення продуктивності каталізатора, в розрахунку на внесену добавку (1,5 гСН₃ОН (g_{кат.} · год)⁻¹), вдвічі перевищують результати, одержані в промислових випробуваннях каталізатора СНМ-У при 240 °С під тиском 9,0 МПа. Зростання активності каталізатора під дією механічного навантаження пояснюється підвищенням концентрації дефектів кристалічної ґратки каталізатора. Відмічено, що метод механохімічної активації каталізатора *in situ* може бути використаний як альтернатива здійсненню процесу одержання метанолу з синтез-газу при високих тисках.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, механохімічна активація, мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор, синтез-газ, метанол.

Гетерогенні каталітичні реакції є основою багатьох технологічних процесів. Одним із шляхів підвищення ефективності каталітичних реакцій є активація гетерогенних каталізаторів. Серед інших способів активації для інтенсифікації фізико-хімічних процесів, у тому числі каталітичних, останні кілька десятиріч використовують дію механічної енергії — механохімічну активацію (МХА) твердих тіл [1–6]. Підвищення концентрації реакційно здатних центрів на поверхні твердої речовини-каталізатора — 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. Незважаючи на велику кількість публікацій з цього питання (напр. [4–6]), одностайного погляду на взаємозв'язок механічної дії на каталізатор з його активністю досі не знайдено.

Дана робота присвячена з'ясуванню впливу різних способів механохімічної активації каталізатора — шляхом механічного зсуву до початку каталітичної реакції та шляхом механічного удару безпосередньо в процесі реакції — на його фізико-хімічні та каталітичні властивості. Модельною реакцією обрано конверсію синтез-газу в метанол у присутності промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У (северодонецький низькотемпературний метанольний — Україна).

© Н. Ю. Хімач, Є. В. Полункін, М. М. Філоненко, С. Л. Мельникова, 2016

Для здійснення каталітичних досліджень було створено лабораторну установку з безградієнтним віброреактором, опис якої наведено в нашій попередній роботі [7]. Особливість основного функціонального елемента установки — віброреактора — полягає в тому, що він з'єднаний з генератором частотних коливань, який регулює зворотно-поступальні рухи реактора з каталітичною системою у вертикальній площині в діапазоні частот 1–10 Гц. Каталітична система для віброреактора готувалась нанесенням розтертого в ступці каталізатора (спосіб механоактивації шляхом механічного зсуву) на інертний носій — скло-керамічні кульки діаметром 1–1,2 мм. Безперервний рух віброреактора забезпечував перебування досліджуваної каталітичної системи в віброзрідженому стані, тобто в умовах, близьких до умов ідеального змішування.

Активацію каталізатора шляхом механічного удару здійснювали безпосередньо в процесі реакції (*in situ*). Для цього в реакційному середовищі створювали аерозоль каталізатора, наважку якого додатково вносили в простір віброреактора з каталітичною системою. Під впливом частотних коливань реактора частинки аерозолі каталізатора опиняються в точках зіткнення кульок, які виконують роль активатора-диспергатора. Маса добавки каталізатора становила 0,1% загальної його маси, адгезованої на носії. Загальна маса каталізатора в реакторі становила 0,9–1,2 г.

Результати досліджень механоактивованого каталізатора порівнювали з відповідними даними для промислового каталізатора (розмір гранул 0,4–0,6 мм), розміщеного в стаціонарному шарі трубчастого реактора.

В якості сировини 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 при атмосферному тиску в діапазоні температур 160–260 °С в статично-циркуляційному режимі.

Для визначення морфології поверхні та розміру часток досліджуваного каталізатора використано метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Дослідження проводилися на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490 (Jeol, Японія), оснащеному енергодисперсійним та хвильовим спектрометрами для дослідження хімічного складу поверхні.

Рентгенофазовий аналіз промислового та механоактивованого каталізаторів виконано на дифрактометрі “MiniFlex — 600” (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного джерела випромінювання $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Аналіз вихідних і кінцевих продуктів реакції здійснювали методом газової хроматографії: органічних компонентів — на хроматографі “Agilent Technologies 7890A” (США) з полум'яно-іонізаційним детектором та кварцовою капілярною колонкою довжиною 25 м і внутрішнім діаметром 0,320 мм з нерухою фазою НР-5 (5% феніл-, 95% метилполісілоксану); неорганічних компонентів — на хроматографі “Хром-5” з катарометром з використанням колонки довжиною 1,5 м та внутрішнім діаметром 3 мм, заповненої активованим вугіллям СКТ, модифікованим розчином сульфату нікелю.

Активність механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим оцінювали за результатами його продуктивності в реакції одержання метанолу із синтез-газу, ефективність процесу — за значеннями конверсії вихідної сировини за вуглецем та селективності в залежності від температури.

Згідно з наведеними на рис. 1, а, б даними, максимальні значення продуктивності каталізатора та конверсії вихідної сировини в метанол для гранульованого каталізатора досягаються при температурі 240 °С, а ініціювання реакції відбувається при 200 °С.

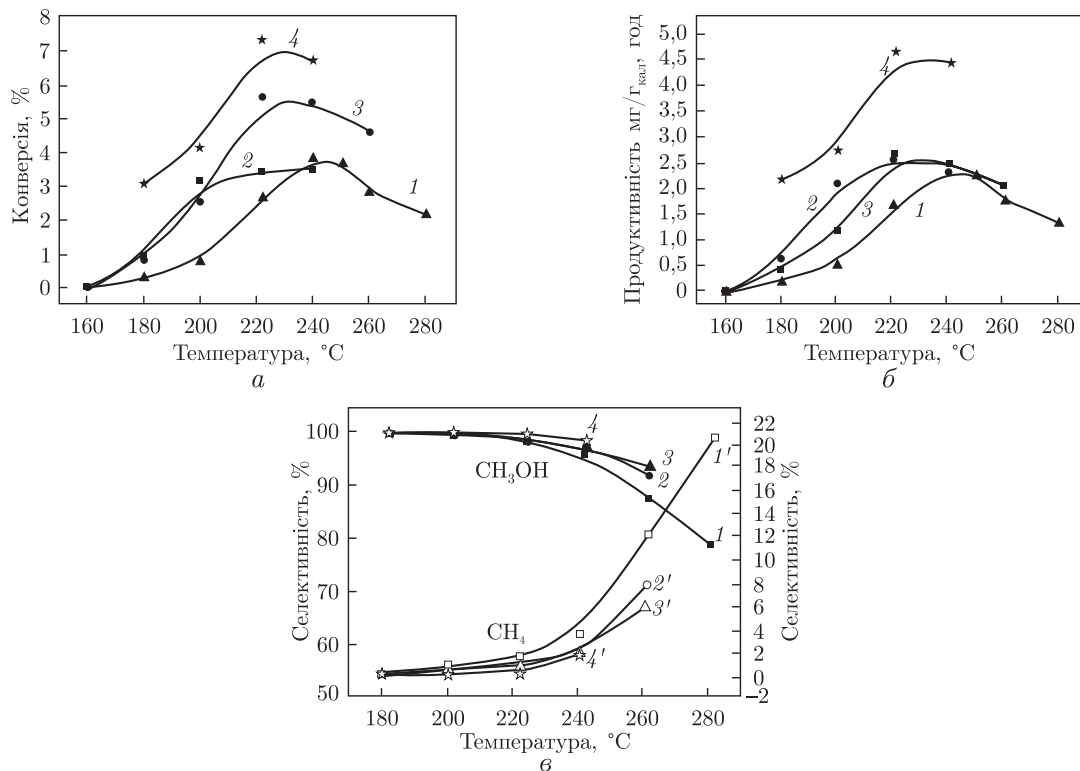


Рис. 1. Температурна залежність продуктивності каталізатора за метанолом (а), конверсії синтез-газу за вуглецем (б) та селективності (в): 1 — промисловий каталізатор у стаціонарному шарі; 2–4 — механоактивований каталізатор у віброрежимі ($f = 5$ Гц): нанесений на кульки з однорідною гладкою (2) і неоднорідної (3) поверхнею; нанесений на кульки з однорідною поверхнею у присутності 0,1% добавки каталізатора (4) ($P = 0,1$ МПа, $U = 11000$ год⁻¹)

Механохімічна активація каталізатора на етапі приготування каталітичної системи сприяє зниженню цих температурних показників на ≈ 20 °C (рис. 1, а, б, криві 2, 3). Стабільний активний стан каталізатора в віброрежимі зберігається в інтервалі температур 210–240 °C. Зниження оптимальної температури реакції зменшує вірогідність перегріву активного мідного компонента каталізатора й дезактивації останнього. Здійснення процесу конверсії синтез-газу при температурах, що перевищують оптимальну, призводить до зростання швидкості побічних реакцій, зокрема, метаноутворення та, відповідно, до зниження ступеня конверсії вихідної сировини в метанол та селективності процесу (див. рис. 1, б, в). При температурі реакції 220 °C абсолютні значення продуктивності механоактивованого каталізатора, адгезованого на кульках, приблизно на 50% вищі за відповідні дані для промислового (див. рис. 1, а).

Вплив другого способу механоактивації на показники каталітичного процесу відображає залежність 4 на рис. 1. В умовах вібрації реактора при зіткненні кульок відбувається додаткова *in situ* активація внесеної в реакційний простір добавки каталізатора. 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, активація каталізатора *in situ* не спостерігалась. Результати дослідження активації *in situ* дозволяють представити додатково внесену наважку ката-

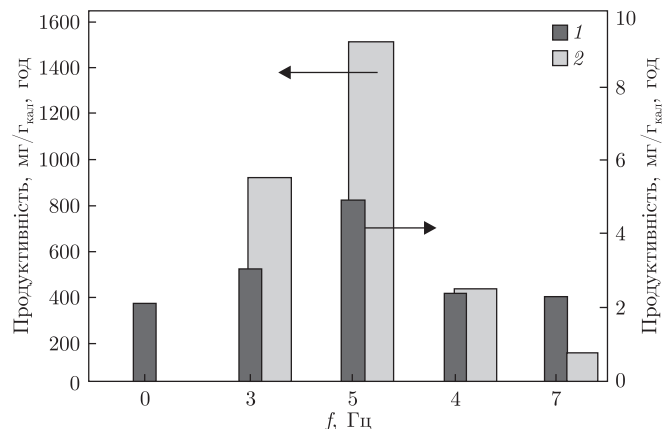


Рис. 2. Залежність продуктивності каталітичної системи за метанолом, розрахованої на загальну масу каталізатора в реакторі (1) та на масу ефективної добавки каталізатора (2), від частоти вібрації реактора ($P = 0,1$ МПа, $t = 220$ °С, $U = 11000$ год⁻¹)

лізатора як “ефективну добавку”. За наявності ефективної добавки та 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. 1, 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. 2. Оптимальною виявилась частота вібрації реактора 5 Гц. При оптимальній частоті вібрації реактора значення продуктивності в розрахунку на одиницю маси внесеної в реактор ефективної добавки каталізатора становить $1,5$ гСНЗОН (Г_{кат} · год)⁻¹. Ця цифра вдвічі перевищує результати промислових випробувань каталізатора СНМ-У при температурі 240 °С під тиском 9,0 МПа (січень–травень 2001 р., фірма “Алвіго”, Сєвєродонецьк) [8].

Ефект зростання активності каталізатора в реакції одержання метанолу під дією механічного навантаження можна пояснити з точки зору змін в твердій речовині, які мають місце при МХА. Удар та тертя, як основні способи механічної дії на тверде тіло, при диспергуванні викликають різні фізико-хімічні явища: 1) зменшення розміру часток каталізатора у міжкульковому просторі з порушенням цілісності матеріалу, що призводить до розриву хімічних зв'язків; утворені при цьому незкомпенсовані хімічні зв'язки мають запас “надлишкової” енергії; 2) викривлення кристалічної ґратки, що є причиною виникнення точкових дефектів, лінійних дислокацій, пластичних та пружних деформацій; 3) перегрупування або зміна кристалічної ґратки з відповідною зміною термодинамічних характеристик твердої речовини та її реакційної здатності [9, 10].

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. 3). На зміни в кристалічній ґратці промислового каталізатора після його механоактивації шляхом механічного зсуву вказують рентгенівські дифрактограми (рис. 4). Зсув перших двох найбільш інтенсивних піків для механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим може бути обумовлений зміною міжплщинної відстані в кристалі.

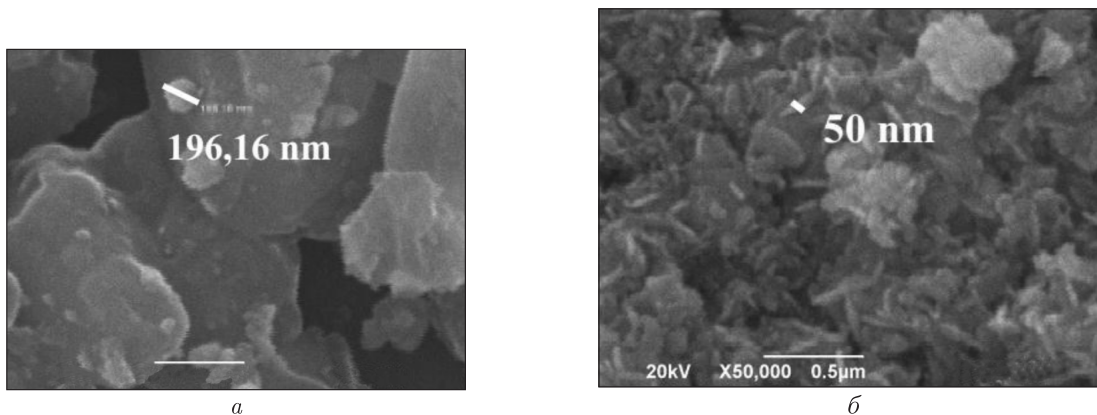


Рис. 3. СЕМ — зображення каталізатора, нанесеного на поверхню скло-керамічних кульок: *a* — до початку каталітичної реакції; *б* — після здійснення каталітичної реакції

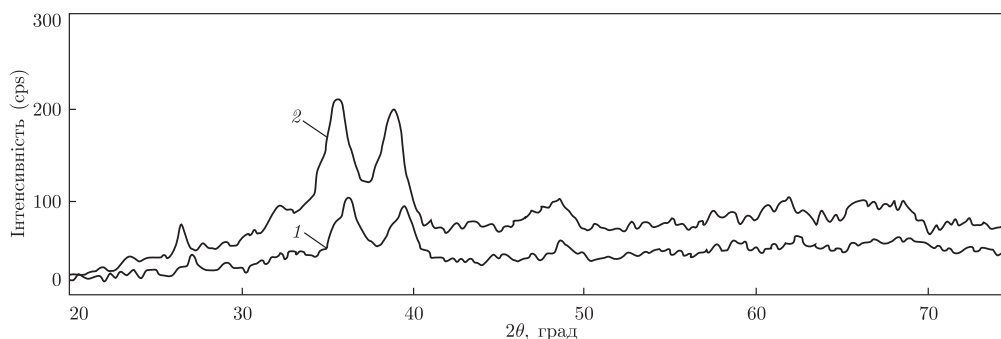


Рис. 4. Дифрактограми промислового (1) та механоактивного (2) каталізатора СНМ-У

У випадку, коли каталітичний процес при оптимальній температурі 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.

Таким чином, встановлено зростання каталітичної активності мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора синтезу метанолу, підданого механічній дії. Метод механохімічної активації каталізатора може бути використаний як альтернатива здійсненню процесу одержання метанолу з синтез-газу при високих тисках.

Цитована література

1. Хайніке Г. Трибохимия. — Москва: Мир, 1987. — 582 с.
2. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 302 с.
3. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. — 2006. — **75**, № 3. — С. 203–216.
4. Молчанов В. В., Буянов Р. А., Цыбуля С. В. и др. Природа влияния механохимической активации на каталитические свойства оксида цинка // Кинетика и катализ. — 2004. — **45**, № 5. — С. 724–733.
5. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology [Електронний ресурс] // Chem. Soc. Rev. — 2013. — Режим доступу до ресурсу: DOI: 10.1039/C3CS35468G.
6. Глижин М. А., Кутакова Д. А., Принь Е. М., Глижина И. М., Волга А. И. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле // Катализ и нефтехимия. — 2000. — № 5–6. — С. 92–100.

7. Хімач Н. Ю., Полункін Є. В., Мельникова С. Л. Механоактивація промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора одержання метанола // Хім. пром-сть України. – 2015. – № 2. – С. 45–50.
8. Родін Л. М., Овсєнко О. Л., Какічев Л. П. Опыт эксплуатации катализатора синтеза метанола СНМ-У // Хім. пром-сть. – 2001. – № 10. – С. 3–8.
9. Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Журнов Е. Н. Активация минералов при измельчении – Москва: Недра, 1988. – 208 с.
10. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts // Science. – 2012. – **336**. – P. 893–901.

References

1. Heinicke G. Tribochemistry, Moskva: Mir, 1987 (in Russian).
2. Avvakumov E. G. Mechanical methods for activation of chemical processes, Novosibirsk: Nauka, 1986 (in Russian).
3. Boldyrev V. V. Russ. Chem. Rev., 2006, **75**, No 3: 203–216 (in Russian).
4. Molchanov V. V., Bujanov R. A., Cybulja S. V. et al. Kinetics and Catalysis, 2004, **45**, No 5: 724–733 (in Russian).
5. Baláz P., Achimovičová M., Baláz M. et al. Chem. Soc. Rev., 2013, **42**: 7571–7637.
6. Glikin M. A., Kutakova D. A., Prin' E. M., Glikina I. M., Volga A. I. Catalysis and petrochemistry, 2000, No 5–6: 92–100 (in Russian).
7. Khimach N. Yu., Polunkin Ye. V., Mel'nykova S. L. Chem. industry of Ukraine, 2015, No 2: 45–50 (in Ukrainian).
8. Rodin L. M., Ovsienko O. L., Kakichev L. P. Chem. Industry, 2001, No 10: 3–8 (in Russian).
9. Molchanov V. I., Selezneva O. G., Zhirnov E. N. Activation of minerals on grinding, Moskva: Nedra, 1988 (in Russian).
10. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. Science, 2012, **336**: 893–901.

Надійшло до редакції 16.11.2015

Н. Ю. Химач¹, Е. В. Полункин¹, М. М. Филоненко², С. Л. Мельникова¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев,

²Национальный педагогический университет им. М. П. Драгоманова, Киев
E-mail: himyla@mail.ru

Активация катализатора синтеза метанола посредством механического воздействия

Показано возрастание каталитической активности медь-цинк-алюмооксидного катализатора синтеза метанола, подвергнутого механической активации разными способами — посредством действия механического сдвига до начала каталитической реакции и действия механического удара непосредственно в процессе реакции. Выяснено, что механохимической активации *in situ* подвергается лишь эффективная добавка катализатора. Установлено, что в условиях активации *in situ* при температуре 220 °С, давлении 0,1 МПа и частоте вибрации реактора 5 Гц значения производительности катализатора, в расчете на внесенную добавку (1,5 гСН₃ОН (g_{кат.} · ч)⁻¹), вдвое превышают результаты, полученные в промышленных испытаниях катализатора СНМ-У при 240 °С и давлении 9,0 МПа. Возрастание активности катализатора под действием механической нагрузки объясняется повышением концентрации дефектов кристаллической решетки катализатора. Отмечается, что метод механохимической активации катализатора *in situ* может быть использован как альтернатива осуществлению процесса получения метанола из синтез-газа при высоких давлениях.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, механохимическая активация, медь-цинк-алюмооксидный катализатор, синтез-газ, метанол.

N. Yu. Khimach¹, I. V. Polunkin¹, M. M. Filonenko², S. L. Melnykova¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

²M. P. Dragomanov National Pedagogical University, Kiev

E-mail: himyla@mail.ru

Activation of a catalyst of the methanol synthesis by a mechanical effect

It is shown that the catalytic activity of a copper-zinc-alumina catalyst in the methanol synthesis can be increased by a mechanical activation in different ways – by the force of a mechanical displacement before catalytic reaction's beginning and by the force of a physical impact during the reaction. It is found that an addition of the effective weight of the catalyst is subjected to a mechanochemical activation in situ only. The performance of the catalyst comprising an effective additive is found to depend on the vibration frequency of a reactor with maximum at 5 Hz. The catalyst productivity ($1.5 \text{ g CH}_3\text{OH (g}_{\text{cat.}} \cdot \text{h})^{-1}$) obtained under conditions of activation in situ at a temperature of 220°C , pressure of 0.1 MPa , and vibration frequency of 5 Hz is twice as much as the results obtained under industrial conditions at 240°C and 9.0 MPa . The increase in the activity of the catalyst under the action of a mechanical load is interpreted by an increase of the concentration of lattice defects in the catalyst. It is noted that the method of mechanochemical activation of the catalyst in situ can be used as an alternative technology in the methanol production from a synthesis gas at high pressures.

Keywords: heterogeneous catalysis, mechanochemical activation, copper-zinc-alumina catalyst, synthesis gas, methanol.