

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ

М.В. Евдокимов, А.А. Мерк

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru

EFFECT OF COPPER ADDITION ON THE PROPERTIES OF ALUMINA SUPPORT

M.V. Evdokimov, A.A. Merk

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru

Abstract. *The aim of present work is to study the effect of copper addition on the properties of γ -Al₂O₃ supports for chromia catalysts for dehydrogenation of light paraffin hydrocarbons. A series of supports with different loading of copper (0.5-5%) was prepared using a successive impregnation technique. The synthesized samples were characterized by low-temperature N₂ sorption, XRD, H₂-TPR and UV-vis spectroscopy. It was shown that the addition of copper led to formation of two states of copper, i.e. oxides (CuO, Cu₂O) and aluminate (CuAl₂O₄). The increase in the loading of copper led to growth of amount of both states.*

Введение. Основным источником энергии в промышленности и в транспорте являются нефть и продукты её переработки. В нефти содержится от 30% до 50% парафинов. При дегидрировании парафинов получают олефины, выступающие в качестве сырья для дальнейших превращений: полимеризации с получением широкого спектра полимером или окисления в другие ценные продукты [1]. В качестве промышленных катализаторов дегидрирования в большинстве случаев используют оксиднохромовые катализаторы [2]. В качестве носителя для оксиднохромовых катализаторов используют γ -Al₂O₃, так как алюмохромовые (Al-Cr) катализаторы отличаются высокой активностью и стабильностью в дегидрировании алифатических C₂-C₅ углеводородов [3-5]. Необходимо отметить высокие требования по структурно-механическим характеристикам, активности и стабильности, предъявляемые к алюмохромовым катализаторам [1], для достижения которых катализаторы модифицируют щелочными и щелочноземельными металлами, вводят структурные добавки. Особый интерес в качестве модификаторов представляют соединения Cu [6-8]. Медьсодержащие системы также находят применение в других каталитических процессах [9, 10]. Однако, влияние соединений меди на структуру и свойства алюмооксидного носителя мало изучено. В связи с чем, данная работа была посвящена изучению влияния модификатора на основе меди на свойства поверхности γ -Al₂O₃.

Материалы и методы исследования. В качестве предшественника γ -Al₂O₃ использовали бемит. Была синтезирована серия образцов Cu/Al₂O₃ (с содержанием Cu от 0 до 5 % мас.) при пропитке бемита по влагоемкости водным раствором нитрата меди. После пропитки образцы сушили при 120 °С и

прокаливали при 750 °С. Изучение структуры синтезированных носителей и состояния нанесённой меди проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (–196 °С), H₂-ТПВ, РФА и ЭСДО.

Результаты. Данные низкотемпературной адсорбции азота (рис.1а) указывают на мезопористую структуру синтезированных носителей (наличие петли гистерезиса в области относительных давлений 0,45–0,95 на изотерме адсорбции-десорбции азота). Из распределений пор по размерам видно, что для образцов характерно наличие пор размером 2–20 нм с максимумом распределения в области 6–10 нм. Важно отметить, что введение меди приводит к сужению распределения пор по размерам, а увеличение количества меди к снижению среднего размер пор модифицированных носителей. Это свидетельствуют о влиянии модификатора на формирование пористой структуры алюмооксидных носителей при прокалке.

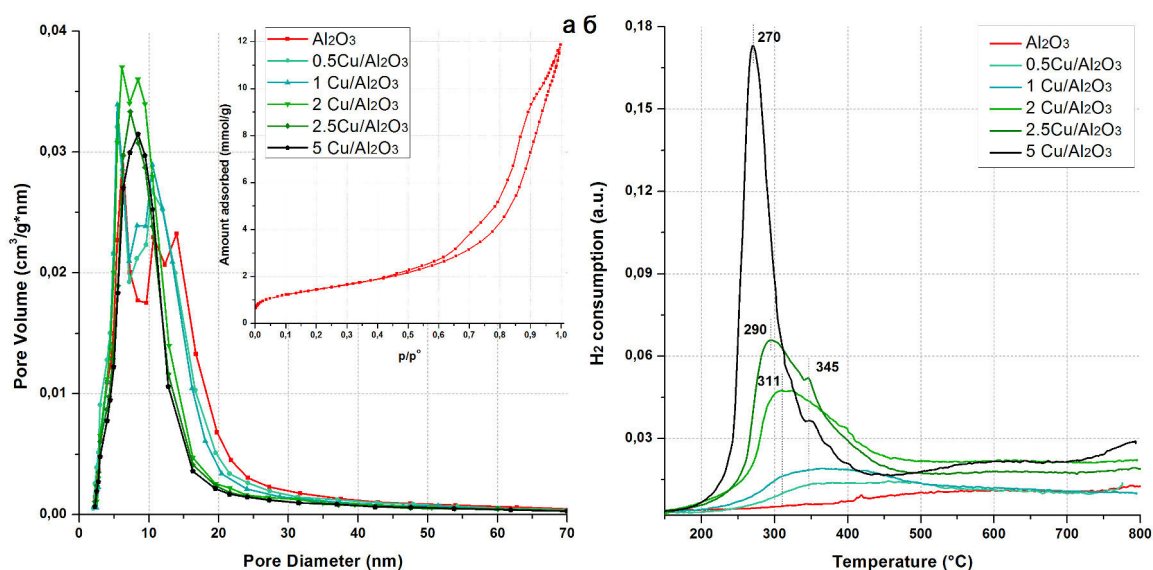


Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам (а) и профили ТПВ-H₂ (б) для модифицированных носителей

Исследование химического состояния меди проводили методом ЭСДО. Показано наличие нескольких форм меди: оксидов (CuO, Cu₂O) (п.п. 240, 600–800 нм) и алюминатов (CuAl₂O₄) (плечо в области 370 нм). С увеличением содержания меди наблюдается рост полос поглощения (п.п.) для всех форм.

Таблица 1

Свойства синтезированных носителей

Образец	0Cu/Al ₂ O ₃	0,5Cu/Al ₂ O ₃	1Cu/Al ₂ O ₃	2Cu/Al ₂ O ₃	2,5Cu/Al ₂ O ₃	5Cu/Al ₂ O ₃
S _{уд} , М²/Г	115	124	123	124	102	95
V, см³/Г	0,40	0,40	0,39	0,38	0,31	0,30
D _{пор} , нм*	14,28	13,39	12,75	12,26	12,48	13,07

* 4·V/S_{уд}

Особенности восстановления модифицированных носителей исследовали методом H_2 -ТПВ. На представленных профилях ТПВ (рис. 1б) характерно наличие поглощения водорода в области 200–500°C: с максимумами при 270–311 °C и 345 °C, относящиеся к восстановлению CuO и алюмината меди ($CuAl_2O_4$), соответственно. Рост интенсивности поглощения водорода в области 500–700 °C для образцов с содержанием меди более 1% мас. может быть отнесён к восстановлению алюминатов меди. Наличие $CuAl_2O_4$ также подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА). С увеличением количества меди растёт как количество оксида меди, так и количество алюмината меди.

Выводы. Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать заключение о том, что при введении в качестве модификатора соединений меди наблюдается изменение текстурных характеристик алюмооксидного носителя. Показано наличие нескольких форм меди в синтезированных образцах: оксидов меди (CuO , Cu_2O) и алюминатов ($CuAl_2O_4$). Увеличение содержания меди в системе с 0,5 до 5 % приводит к значительному росту содержания оксидов меди в носителе, также незначительно увеличивается количество алюминатов меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидомолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление нанесенных оксиднохромовых катализаторов // Вестн. Кузбасского гос.тех.унив. – 2008. – №5. – С.66–76
3. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – 87–130 с.
4. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижекамскнефтехим» / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов. – К: Казан. ун-т, 2012. – 404 с.
5. Vuurman, M. A. Characterization of CrO_3/Al_2O_3 catalysts under ambient conditions: influence of coverage and calcination temperature // Journal of Molecular Catalysis. – 1993. – V. 84. – P. 193.
6. Пат. 2176157 РФ. МПК B01J23/26. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Г.Р. Котельников, и др. Заявлено 04.12.2000; Оpubл. 27.11.2001.
7. Pat. 6362385 B1 USA. МПК B01J23/26. Process for obtaining light olefins by the dehydrogenation of the corresponding paraffins / R. Iezzi, et al. Filing date 23.07.1998; Publication date 26.03.2002.
8. Pat. 20050075243 A1 USA. МПК B01J23/26. Catalyst for dehydrogenation of hydrocarbons / V. Fridman, et al. Filing date 07.10.2003; Publication date 07.04.2005.
9. Bahmani M., et al. Preparation of high performance nano-sized $Cu/ZnO/Al_2O_3$ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 520. – P. 178–187.
10. Sameh M. K., et al. Methanol conversion to DME as a blue fuel: The beneficial use of ultrasonic irradiation for the preparation of $CuO/H-MOR$ nanocatalyst // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2014. – V. 42. – P. 350–356.