

УДК 66.097.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИНК-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2023 г. А. В. Шумовский^{1,*}, Е. Г. Горлов^{2,**}

¹ФГУП Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке
твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

²ООО “ИГИ-НТЦ”, 115230 Москва, Россия

*e-mail: a.shumovsky@yandex.ru

**e-mail: gorloveg@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Рассмотрены варианты модификации цинк-медного катализатора синтеза метанола. Исследованы основные физико-химические характеристики модифицированных катализаторов. Показано влияние модифицирования на работу катализатора в процессе получения метанола из синтез-газа с соотношением $H_2 : CO = 2.1$.

Ключевые слова: уголь, цинк-медные катализаторы, метанол, восстановление, конверсия

DOI: 10.31857/S0023117723040102, EDN: OMZBMK

ВВЕДЕНИЕ

Метанол – один из важнейших товарных химических продуктов, глобальная производственная мощность которого превышает 98 миллионов тонн (Мт) в год. Почти весь метанол получают из ископаемого топлива (природного газа или, в меньшей степени, из угля). При сохранении тенденции производство метанола может вырасти до 500 Мт в год к 2050 г. [1].

В процессах переработки углеродсодержащего сырья в топлива, спирты и олефины первая стадия почти во всех случаях является окислительной. Для природного газа это различные виды конверсии (риформинга), для твердых углеродсодержащих материалов, в том числе для угля – газификация, целевым продуктом которой является синтез-газ [2]. В соответствии с химизмом образования метанола, в сырьевом синтез-газе отношение водорода к окиси углерода по стехиометрии должно быть не менее 2 : 1. В производственных условиях синтез метанола осуществляют по циркуляционной схеме при соотношении $H_2 : CO$ в цикле выше стехиометрического – 2.15–2.25 [3, 4].

Результаты синтеза, и, в первую очередь, состав продуктов реакции, определяются видом используемого катализатора. Катализаторы для синтеза метанола подразделяются на две основные группы: цинк-хромовые (высокотемпературные) – цинк–медь на носителе оксиде хрома и

цинк-медные (низкотемпературные) – цинк–медь на носителе оксиде алюминия. Изменение сырьевой базы производства метанола, а также совершенствование методов очистки газа позволили перейти к использованию более активных низкотемпературных (их максимальная активность наблюдается при 220–260°C) цинк-медь-алюминиевых и цинк-медных катализаторов. Высокая активность таких катализаторов при низких температурах позволяет проводить процесс при давлении ниже 20 МПа, что значительно упрощает аппаратное оформление [3, 4]. В настоящее время катализатор $ZnO/Cu/Al_2O_3$ используется для промышленного синтеза метанола в газовой фазе из смеси синтез-газа и CO_2 при температурах и давлении 220–300°C и 5–10 МПа соответственно [5].

Промышленный катализатор содержит, %: CuO 50–70; ZnO 20–50 и Al_2O_3 5–20. Указанные содержания компонентов обеспечивают формирование стабилизированной поверхности меди с включениями цинка. Полученный оксидный катализатор активируют разбавленным водородом при 190–250°C, при этом CuO полностью восстанавливается до металлических кристаллитов с вкраплениями ZnO/Al_2O_3 [6].

Разработанный компанией Imperial Chemical Industries в 1960-х годах метод синтеза катализатора включает последовательные стадии совместного осаждения, старения смешанных гидроксид-

Таблица 1. Характеристики использованных сырьевых компонентов

Сырье и реагенты	Квалификация	Стандарт
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ХЧ	ТУ 6-09-3757-82
ZnCl_2	Ч	ГОСТ 4529-78
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 3757-75
NH_4HCO_3	Ч	ГОСТ 3762-78

карбонатов металлов Cu, Zn и (Al), термического разложения и активации водородом [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Базовые образцы катализатора $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ – аналога промышленных катализаторов серии СНМ (химический состав невосстановленных образцов: 52–54% CuO, 26–28% ZnO, 5–6% Al_2O_3 , насыпная масса 1.3–1.5 кг/м³, удельная поверхность 0–90 м²/г, пористость ~50%) [8] готовили методом соосаждения. В табл. 1 представлены характеристики использованных сырьевых компонентов реакционных масс.

Предварительно готовили два раствора солей: навески солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

$\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде (раствор А). Навеску соли NH_4HCO_3 также растворяли в дистиллированной воде (раствор Б). Для получения гидратоподобных гомогенных соосажденных структур, медленно приливали раствор Б к раствору А, при интенсивном перемешивании и температуре 85–90°C, доводя pH среды до 7. При этом наблюдалось интенсивное выделение газа. После окончания выделения газа, не прекращая перемешивания, смесь нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали на фильтре под вакуумом (на воронке Бюхнера) и промывали горячей водой до отсутствия у промывных вод реакции на щелочь. Полученный осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°C, а затем прокаливали при 300°C. Порошок охлаждали, добавляли графит и тщательно перемешивали. Образовавшуюся смесь формовали прессованием.

Исследования конверсии синтез-газа в метанол проводили на проточной по газу каталитической установке со стационарным слоем катализатора (рис. 1). Объем загрузки катализатора в реактор 30 см³, объемная скорость парогазовой реакционной смеси 5000 ч⁻¹, давление 5 МПа.

В качестве сырьевого газа использовали компримированный синтез-газ, полученный в результате прямоточно-вихревой газификации [9]

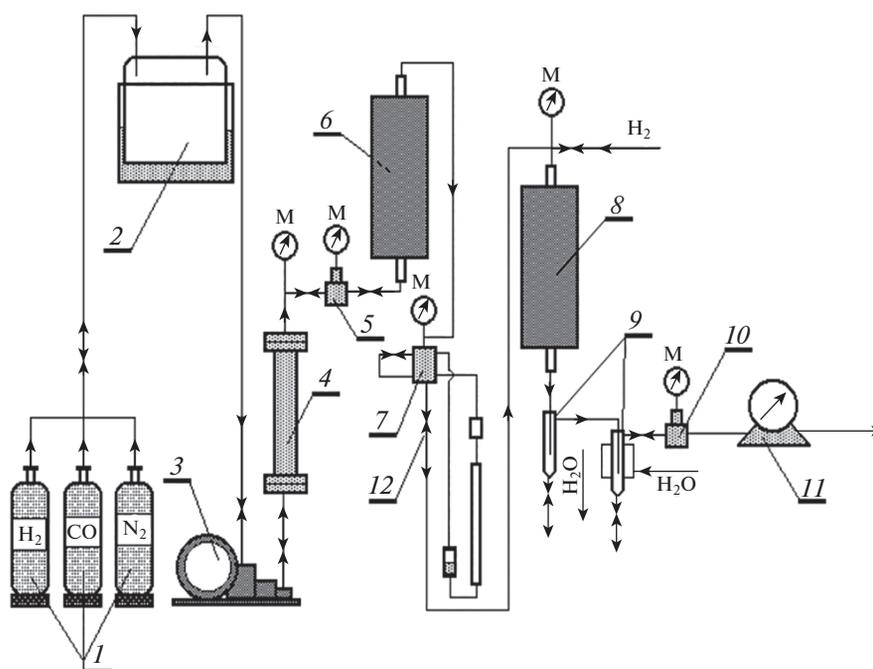


Рис. 1. Схема проточной лабораторной установки со стационарным слоем катализатора: 1 – баллоны со сжатыми газами; 2 – газгольдер; 3 – компрессор; 4 – буфер; 5 – регулятор давления “после себя”; 6 – очистка синтез-газа от кислорода; 7 – электронный регулятор расхода газа; 8 – реактор; 9 – приемники-сепараторы; 10 – регулятор давления “до себя”; 11 – газовые часы; 12 – вентиль регулировки расхода поступающего в реактор газа; М – манометры.

Таблица 2. Характеристики состава исходного угля, мас. %

W_t^r	A^d	S_t^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}
Разрез Березовский, Б2Р						
33.0	7.0	0.3	71.0	4.9	0.7	23.0

Таблица 3. Состав сырьевого синтез-газа

Состав газа, об. %			N_2	C_1	Соотношение H_2/CO
H_2	CO	CO_2			
20.7	9.8	7.9	60.5	1.1	2.1

Таблица 4. Влияние содержания цинка в катализаторе $CuO-ZnO-Al_2O_3$ на синтез метанола из синтез-газа при 5 МПа и 240°C

Содержание в катализаторе ZnO , мас. %	Конверсия CO , %	Выход метанола, г/м ³
21	22	123
23	28	134
25	34	154

водоугольной суспензии Березовского угля (табл. 2) при 1000°C, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0.4$ и давлении 1 МПа после его очистки от примесей и охлаждения. Состав сырьевого газа представлен в табл. 3.

Исходный газ из баллонов (1) через газгольдер (2) компрессором (3) закачивали в промежуточную емкость – буфер (4), откуда через регулятор давления (5) исходный сырьевой газ поступал в систему очистки от примеси кислорода (6). Очистку

от кислорода осуществляли каталитически при 150–175°C в две стадии: сначала на восстановленном железном катализаторе, а затем на катализаторе Cu/SiO_2 .

Содержание метанола в продукте определяли хроматографически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе лабораторных исследований было изучено влияние химического состава катализатора $CuO - \geq 55\%$, $ZnO - 21-25\%$, $Al_2O_3 - 8-10\%$, аналогичного по составу промышленному образцу, и, в частности, влияние содержания в нем цинка. Как видно из данных табл. 4, оптимальным при заданных условиях является содержание ZnO , равное 25%.

На следующем этапе лабораторных исследований изменили состав каталитической системы: был исключен дегидратирующий элемент – оксид алюминия.

Результаты синтеза метанола, полученные в присутствии этого катализатора (здесь и далее это цинк-медный катализатор, не содержащий алюминия), представлены в табл. 5. Видно, что исключение дегидратирующего компонента оказало положительное влияние на селективность процесса: этот показатель возрос до 99%. Однако общая активность при этом заметно снизилась.

Сочетание наилучших показателей процесса – выхода метанола, конверсии, производительности и селективности по CH_3OH в зависимости от температуры достигалось в точке, соответствующей 240°C.

При более низких температурах, когда реакция образования водяного газа протекает менее интенсивно, катализатор работает более стабильно и активно. Вероятно, с ростом температуры начинается накопление воды в реакционной зоне за счет активации побочных реакций, и, как следствие, наблюдается общее падение активности каталитической системы.

Таблица 5. Основные показатели синтеза метанола в присутствии цинк-медного катализатора

Температура синтеза, °C	Конверсия CO , %	Выход CH_3OH , г/ч	Производительность 10^3 CH_3OH , г/гКг ч	Селективность по CH_3OH , %
220	10	0.5	60	99
240	18	0.8	98	99
260	12	0.6	66	98
280	10	0.2	28	96
300	9	0.1	17	89
320	8	0.1	15	86

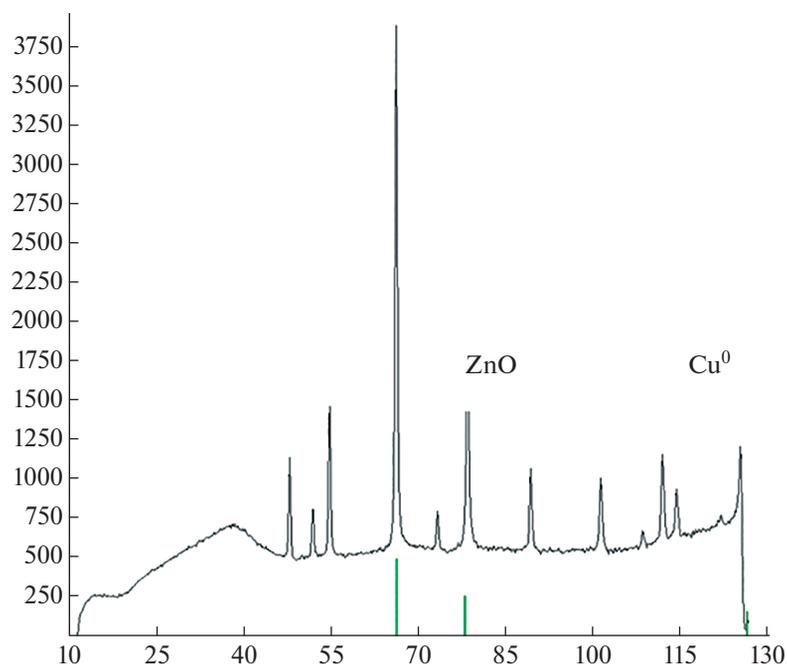


Рис. 2. Дифрактограмма катализатора, модифицированного полиакрилонитрилом.

Как следует из приведенных выше литературных данных [4, 8], стадия восстановления оказывает основополагающее влияние на формирование активных частиц компонентов катализатора в синтезе метанола. Поэтому на следующем этапе лабораторных исследований были предприняты попытки синтеза катализатора, в котором активные компоненты были бы восстановлены уже на стадии приготовления контакта.

С этой целью образец катализатора был приготовлен методом пропитки смеси оксидов цинка и меди 10%-ным раствором полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФА с последующим высушиванием полученной смеси и прокаливанием при 350°C для осуществления термоллиза ПАН. В процессе разложения полиакрилонитрила образовывались водород и аммиак, осуществляющие восстановление катализатора.

На рис. 2 представлена дифрактограмма полученного катализатора, модифицированного полиакрилонитрилом (ПАН). Видно, что на рентгенограмме присутствуют рефлексы оксида цинка и металлической меди, которая образовалась в процессе восстановления из ее оксида. Можно предположить, что восстановление меди произошло количественно, поскольку на дифрактограмме не фиксируются (отсутствуют) дифракционные пики исходного CuO . Образец был испытан в синтезе метанола без предварительного восстановления, поскольку, по данным РФА, медь в образце уже присутствует в требуемой степени окисления, равной нулю. Однако полученный катализатор не проявил ожидаемой высокой активности в синтезе метанола (табл. 6). В изученном интервале температур конверсия CO не превышала 12%, а максимальный выход метанола составил всего 0.1 г/ч. И без того низкая при 200°C

Таблица 6. Основные показатели синтеза метанола в присутствии цинк-медного катализатора, модифицированного ПАН

Температура синтеза, °C	Конверсия CO , %	Выход CH_3OH , г/ч	Производительность 10^3 CH_3OH , г/гч	Селективность по CH_3OH , %
200	3.5	0.13	17	75.8
220	3.2	0.10	12	61.3
240	3.4	0.09	11	59.7
260	3,4	0.08	10	56.3

Таблица 7. Состав жидких продуктов синтеза, полученных в присутствии модифицированного ПАН цинк-медного катализатора

Температура, °С	Состав жидких продуктов синтеза, мас. %				
	ДМЭ	Метанол	C ₃	C ₄	H ₂ O
200	14.5	69.5	0.7	0.6	14.8
220	25.6	58.8	0.5	0.3	14.9
240	25.4	56.2	0.4	0.3	17.7
260	24.3	55.8	0.5	0.3	19.3

Таблица 8. Влияние температуры восстановления в мягких условиях на процесс синтеза метанола из синтез-газа на цинк-медном катализаторе

Температура синтеза, °С	Конверсия, %	Выход CH ₃ OH, г/ч	Выход CH ₃ OH, г/м ³	Селективность CH ₃ OH, %
220	15	0.7	71	100
240	55	1.5	258	99
260	65	1.2	160	98
280	70	0.6	70	45
300	72	0.3	30	25

селективность по метанолу по мере повышения температуры до 260°С упала до 56%.

Обращает на себя внимание нехарактерный состав жидких продуктов модифицированного ПАН катализатора: в отсутствие дегидратирующего компонента в составе жидких продуктов наблюдалось значительное количество ДМЭ (табл. 7). Повышение температуры приводило к усилению реакции дегидратации метанола и, как следствие, к увеличению содержания ДМЭ и воды в жидких продуктах синтеза (табл. 8).

Известно, что предварительное восстановление используемого катализатора, т.е. его термообработка в токе водорода, является важнейшим элементом процесса [3, 4]. Можно предположить, что в цинк-медном катализаторе медьсодержащая часть представляет собой смесь двух фаз — оксида меди (Cu²⁺) и твердого раствора оксида меди в промотирующих оксидах. При восстановлении Cu²⁺ переходит в Cu⁺ и в Cu⁰, диспергированные на поверхности катализатора, причем в работающей части катализатора Cu²⁺ координационно окружены ионами кислорода. Возможно, активность определяется не отдельными ионами меди, а парами соседних ионов или даже более крупными их ассоциатами.

При таком подходе ясна необходимость либо восстановления в мягких условиях (при темпера-

турах не выше 100–120°С) без последующего формирования структуры катализатора в условиях синтеза, либо восстановления при 130–250°С с последующим формированием структуры в условиях синтеза. Была принята первая схема восстановления катализаторов, т.е. восстановление в мягких условиях.

В табл. 8 представлены результаты проведения процесса с использованием катализатора после его восстановления при температуре 100–120°С в токе водорода.

Видно, что восстановление катализатора в мягких условиях позволило существенно повысить активность катализатора. Повышение температуры синтеза приводило к росту конверсии СО во всем изученном интервале температур; при 300°С конверсия СО достигала 72%.

Выход метанола также заметно возрастал при повышении температуры, достигая максимума при 240°С, однако дальнейшее повышение температуры приводило к снижению до 30 г/м³ вследствие усиления газообразования в системе.

Таблица 9 иллюстрирует влияние температуры процесса на состав жидких продуктов в присутствии цинк-медного катализатора. Можно видеть, что при 240°С доля метанола в жидких продуктах составляет 98%, а около 1% приходится на пропанол и бутанол. Повышение температуры до

Таблица 9. Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов в присутствии цинк-медного катализатора

Температура, °С	Состав жидких продуктов синтеза, %				
	ДМЭ	метанол	пропанол	бутанол	H ₂ O
240	0.4	97.6	0.2	0.7	1.1
260	2.7	90.0	0.4	3.7	3.5
280	4.5	79,8	0.5	5.0	10.2
300	7.0	60.8	0.7	1.2	30.3

Таблица 10. Состав метанола, полученного на цинк-медном катализаторе

Температура, °С	Состав жидких продуктов синтеза, мас. %				
	ДМЭ	метанол	C ₃	C ₄	H ₂ O
220	–	91.6	–	–	8.4
240	–	93.4	–	–	6.6
260	–	90.5	–	–	9.5
280	–	88.4	–	–	11.6
300	7.4	91.9	0.24	–	0.5
320	6.9	86.2	1.0	–	5.9

300°С приводит к заметному увеличению выхода побочных продуктов: доля метанола в жидких продуктах синтеза снижается в 1.5 раза (до 61%), заметно возрастает содержание диметилового эфира (до 7%) – продукта дегидратации метанола, что свидетельствует об усилении этой реакции при повышении температуры, т.е. снижении селективности. При этом, однако, повышалась конверсия синтеза-газа и диоксида углерода, а в составе продуктов наблюдалось большое количество метана и диоксида углерода, который образовывался по вторичным реакциям.

Состав полученного метанола представлен в табл. 10. Видно, что в составе жидких продуктов синтеза присутствуют только метанол и вода. При этом селективность в отношении образования метанола достигала 93.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при синтезе метанола из синтез-газа, полученного в результате газификации водоугольных суспензий, одним из факторов, определяющих его результаты (степень конверсии сырья и выход метанола), является химический состав применяемого цинк-медного катализатора. А именно, оптимальным при заданных

условиях (5 МПа, 230°С) является содержание ZnO, равное 25%.

Исключение дегидратирующего компонента – алюминия – из состава катализатора оказало положительное влияние на селективность процесса: этот показатель возрос до 99%. Однако общая активность при этом заметно снизилась.

Установлено, что выход метанола в зависимости от температуры проходит через максимум в точке, соответствующей 230°С. Этот факт свидетельствует о том, что на активность и селективность процесса получения метанола большое влияние оказывает накопление воды в зоне реакции. При более низких температурах, когда реакция образования водяного газа протекает менее интенсивно, катализатор работает более стабильно и активно. При повышении температуры, за счет активации побочных реакций, начинается накопление воды в реакционной зоне и, как следствие, наблюдается общее падение активности каталитической системы.

Восстановление катализатора в мягких условиях (в токе водорода при температуре не выше 100–120°С) позволяет существенно повысить его активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://www.irena.org//media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf
2. Вяткин Ю.Л., Сеницын С.А., Кузьмин А.М. // “Neftgaz.RU”. 2020. № 4. С. 114.
3. Speight J.G. Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance. Verlag McGraw-Hill Professional, 2008.
4. Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., H.-J. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger’s Vision Today. 750 Seiten. Verlag Springer, 2014.
5. Din I., Shaharun M., Alotaibi M., Alharthi A., Nacem A. // J. CO₂ util. 2019. № 34. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.036>
6. Behrens M., Shclogl R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. № 639. P. 2683. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300356>
7. Song Y., Etim U., Zhong Z. // Frontiers in Energy Research. 2020 V. 8. Art. 545431. <https://doi.org/10.3389/fengr.2020/545431>
8. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. // Химическая промышленность сегодня: Катализ и каталитические процессы. 2011. № 9. С. 18.
9. Горлов Е.Г., Андриенко В.А., Шпирт М.Я. // ХТТ. 2019. № 6. С. 29. <https://doi.org/10.1134/S0023117719060021>