

**Ethanol conversion over chromium copper oxide catalysts**  
**Mammadova S.<sup>1</sup>, Garaybeyli S.<sup>2</sup>, Bagiev V.<sup>3</sup>**  
**Превращение этанола на хром-медных оксидных катализаторах**  
**Мамедова С. Г.<sup>1</sup>, Герайбейли С. А.<sup>2</sup>, Багиев В. Л.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Мамедова Салима Гусейн гызы / Mammadova Salima – докторант;

<sup>2</sup>Герайбейли Самира Аслан гызы / Garaybeyli Samira – ведущий инженер;

<sup>3</sup>Багиев Вагиф Лачин оглы / Bagiev Vagif – профессор,  
химико-технологический факультет,

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Республика Азербайджан

**Аннотация:** работа посвящена исследованию реакции превращения этанола на хром-медь оксидных катализаторах. Показано, что основным продуктом реакции превращения этанола является уксусный альдегид. Изучено влияние температуры реакции на выходы продуктов. Проведенные исследования показали, что на активность хром-медь оксидных катализаторов сильно влияет отношение атомное отношение хрома к меди в составе катализатора. Установлено, что наибольшей активностью в реакции образования уксусного альдегида обладают образцы с высоким содержанием меди в составе катализатора.

**Abstract:** the work is dedicated to the study of the reaction of conversion of ethanol over chromium copper oxide catalysts. It has been shown that the main product of the reaction of ethanol conversion is acetic aldehyde. It was studied influence of reaction temperature on the outputs products. Provided studies have shown that the activity of chromium copper oxide catalysts is strongly from atomic ratio of chromium to copper in the catalyst composition. It is found that the greatest activity in the acetic aldehyde formation reaction possess samples with high copper content in the catalyst composition.

**Ключевые слова:** этанол, бинарные катализаторы, оксид меди, оксид хрома, уксусный альдегид.

**Keywords:** ethanol, binary catalysts, copper oxide, chromium oxide, acetic aldehyde.

В последние годы все большее количество химических соединений в промышленности получают из этанола [1, с. 118; 2, с. 216; 3, с. 152]. Это обусловлено тем, что этанол в большом количестве получают из биомассы и в будущем он будет одним из основных источников сырья для химической промышленности. Для реакций превращения этанола применяют различные каталитические системы на основе оксидов ванадия, цинка, меди и др. [4, с. 575; 5, с. 82]. Ранее нами было показано, что этанол с высокой скоростью превращается в ацетон, уксусную кислоту на различных бинарных цинк и ванадий содержащих катализаторах. Из периодической литературы известно, что медь содержащие катализаторы широко применяются в химической промышленности. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению активности медь содержащих оксидных катализаторов с добавками оксида хрома в реакции превращения этанола.

#### Методика эксперимента

Бинарные хром медь оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов хрома и меди азотнокислого. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали при 100-120°C, разлагали до полного выделения оксидов азота при 250°C, а затем прокаливали при температуре 600°C в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Cr:Cu=1:9 до Cr:Cu=9:1. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 100-500°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0мм и изучали его активность в реакции превращения этанола. Превращение этанола проводили в токе азота. Двуокись углерода определяли на хроматографе с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 3 метра заполненной вазелиновым маслом, нанесенным на инзенский кирпич. Этанол и продукты его превращения определяли на хроматографе с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1.

#### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что основным продуктом превращения этанола на хром медных оксидных катализаторах является уксусный альдегид. В качестве побочного продукта также образуются этилен, ацетон, этилацетат, углекислый газ и при температурах выше 350°C монооксид углерода и другие продукты разложения. Проведенные исследования показали, что распределение продуктов реакции сильно зависит от атомного соотношения хрома к меди. На рисунке 1 показано влияние температуры реакции на выходы продуктов превращения этанола на катализаторе Cr:Cu=1:9. Из рисунка 1 видно, что реакция превращения этанола на изученном катализаторе начинается при температуре 150°C и при этой температуре наблюдается образование только уксусного альдегида в количестве 9.6%. Повышение температуры реакции приводит к образованию и остальных продуктов реакции. Как видно из рисунка 1 на катализаторе Cr:Cu=1:9 в наибольшем количестве образуется уксусный альдегид. Максимальный выход уксусного альдегида достигает 38.4% при 300°C. Образование этилена, ацетона и углекислого газа начинается с температуры

300°C. Из рисунка 1 видно, что Выходы этилена и ацетона проходит через максимум с ростом температуры реакции. Наибольшие выходы этилена и ацетона наблюдаются при температуре и, соответственно, равны 8.2 и 12.5%. Образование углекислого газа с ростом температуры реакции растет во всем изученном интервале температур и при температуре 450°C достигает 14.7%. Образование этилацетата наблюдается только при 400 и 450°C и не превышает 2.2%. Максимальная конверсия этанола на катализаторе Cr:Cu=1:9 достигает 63.2%.

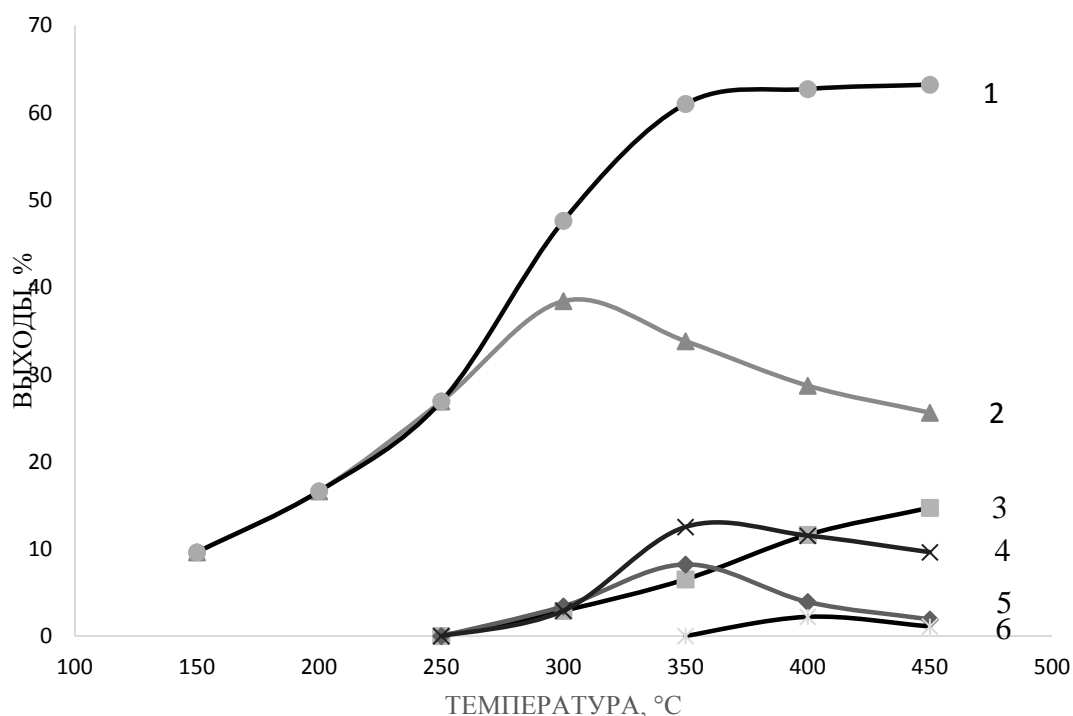


Рис. 1. Влияние температуры на выходы продуктов превращения этанола на катализаторе Cr:Cu=1:9. 1 – конверсия этанола, 2 – уксусный альдегид, 3 – углекислый газ, 4 – ацетон, 5 – этилен, 6 – этилацетат

Предварительно проведенные нами исследования показали, что на активность церий медных оксидных катализаторов в реакции превращения этанола сильно влияет атомное соотношение церия к меди. В связи с этим нами изучено влияние состава хром медного катализатора на его активность. В таблице 1 показаны выходы продуктов превращения этанола на хром медных оксидных катализаторах различного состава при температуре 250°C.

Как видно из таблицы 1 выход уксусного альдегида с ростом содержания хрома в составе катализатора уменьшается с 38.4% на катализаторе Cr:Cu=1:9 до 8.9% на катализаторе Cr:Cu=5:5 и затем возрастает до 21.8% на катализаторе Cr:Cu=6:4 и после чего практически не меняется. Выход же углекислого газа с увеличением содержания хрома в составе катализатора возрастает и на катализаторе Cr:Cu=5:5 составляет 31.5%. На катализаторах же богатых оксидом меди образование углекислого газа при 300°C не наблюдается. Образование этилена на хром медных катализаторах, как видно из таблицы, наблюдается только на нескольких образцах и не превышает 3.4%.

Таблица 1. Выходы продуктов реакции превращения этанола на Cr-Cu-O каталитической системе. T = 350°C.

Атомное отношение хрома к меди	Выходы продуктов реакции, %.					Конверсия
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
1:9	2.9	3.4	38.4	2.9	0	47.6
2:8	3.6	0.9	23	5.8	0	33.3
3:7	14.3	0	14.5	0	0	28.6
4:6	24	0	13.8	0	0	36.8
5:5	31.5	0	8.9	0	0	40.5
6:4	0	1.4	21.8	2.9	0	32.1
7:3	0	0	21.9	2.9	0	28.8
8:2	0	0	24.3	2.5	0	34.3
9:1	0	0	21.1	1.9	0	33.3

Образование ацетона наблюдается на образцах, обогащенных хромом или медью. На катализаторах богатых медью выход ацетона достигает до 5.8%, а на образцах богатых хромом 2.9%. Из таблицы 1 также видно, что при 300°C на хром медных образцах образование этилацетата не наблюдается. Проведенные

исследования показали, что аналогичные зависимости по влиянию состава катализаторов на их активность получены и при других температурах.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что на хром медных катализаторах основным продуктом реакции является уксусный альдегид и его выход достигает 38.4% при селективности 80.7%. Выход и распределение продуктов реакции на хром медных катализаторах зависит как от температуры реакции, так и от атомного отношения хрома к меди.

#### *Литература*

1. *Dapeng Liu, Yan Liu, Eileen Yi Ling Goh, Christina Jia Ying Chu, Chuandayani Gunawan Gwie, Jie Chang, Armando Borgna* Catalytic conversion of ethanol over ZSM-11 based catalysts, *Applied Catalysis A: General*. V. 523, 2016. P. 118–129.
2. *Hala R. Mahmoud* Highly dispersed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V.392, 2014. P. 216–222.
3. *Filek U., Kirpsza A., Micek-Ilnick A., Lalika E., Bielański A.* Ethanol conversion over cesium-doped mono- and bi-cationic aluminum and gallium H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> salts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 407, 2015. P. 152–162.
4. *Iwona A. Rutkowska, Anna Wadas, Pawel J. Kulesza.* Mixed layered WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> films (with and without rhodium) as active supports for PtRu nanoparticles: enhancement of oxidation of ethanol, *Electrochimica Acta*. V. 210, 2016. P. 575–587.
5. *Vasily V. Kaichev, Yuriy A. Chesalov, Andrey A. Saraev, Alexander Yu. Klyushin, Axel Knop-Gericke, Tamara V. Andrushkevich, Valerii I. Bukhtiyarov* Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*. V. 338, 2016. P. 82–93.