

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ Zn-Cu-O КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ИХ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ

Мамедова С.Г. Email: Mammadova17141@scientifictext.ru

*Мамедова Салима Гусейн гызы – диссертант,
кафедра химии и технологии неорганических веществ, химико-технологический факультет,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика*

Аннотация: в статье проведено исследование реакции превращения этанола на бинарных цинк-медь оксидных катализаторах. Установлено, что на Zn-Cu-O катализаторах этанол превращается, в основном, в уксусный альдегид, ацетон, и углекислый газ. Показано, что с ростом содержания цинка в составе катализаторов выходы транс и цис бутенов-2 уменьшаются, что указывает на уменьшение кислотности поверхности катализаторов. Найдено что в реакции превращения этанола на цинк медь оксидных катализаторах с ростом кислотности поверхности выход уксусного альдегида и его селективность проходят через минимум.

Ключевые слова: этанол, дегидрирование, уксусный альдегид, бинарные катализаторы, изомеризация.

DEPENDENCE OF ACTIVITY OF BINARY Zn-Cu-O CATALYSTS ON THEIR ACID PROPERTIES Mammadova S.H.

*Mammadova Salima Huseyn gizi – PHD Student,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES, FACULTY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY,
AZERBAIJAN STATE OIL AND INDUSTRY UNIVERSITY, BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN*

Abstract: in the article investigated the reaction of ethanol conversion over binary zinc-copper oxide catalysts. It has been established that ethanol over Zn-Cu-O catalysts is converted mainly to acetaldehyde, acetone, and carbon dioxide. It was shown that, with an increase in the zinc content in the composition of the catalysts, the yields of trans and cis butenes-2 decrease, which indicates a decrease in the acidity of the surface of the catalysts. It has been found that with increasing acidity of the surface of zinc-copper oxide catalysts the yield of acetaldehyde and its selectivity pass through a minimum in the reaction of ethanol conversion.

Keywords: ethanol, dehydrogenation, acetaldehyde, binary catalysts, isomerization.

УДК: 544.473-039.61

Кислотно-основные свойства поверхности катализаторов, как известно из периодической литературы, могут влиять на их каталитическую активность [1-3]. В связи с этим нами была изучена зависимость активности бинарных церий медь содержащих катализаторов в реакции превращения этанола от их кислотности, за меру которой нами скорость реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2.

Цинк-медь оксидные катализаторы готовили методом соосаждения из водных растворов азотнокислых солей цинка и меди. Полученную смесь выпаривали при 95-100°C, далее образовавшийся осадок сушили при 100-120°C и затем разлагали до полного выделения оксидов азота при температуре 250°C. Полученную твердую массу прокаливали при температуре 500°C в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Zn:Cu =1:9 до Zn:Cu =9:1.

Активность синтезированных катализаторов в реакции превращения этанола и изомеризации бутена_1 изучали на проточной установке при объемной скорости подачи сырья 1200 ч⁻¹ в интервале температур 100-500°C. Выходы ацетальдегида, ацетона, и других органических соединений определяли на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 2м, заполненной сорбентом полисорб-1. Выходы углекислого газа и бутенов-2 определяли на хроматографе Газохром с колонкой длиной 6м. заполненной сорбентом целит с нанесенным на него вазелиновым маслом.

Проведённые исследования показали, что продуктами реакции превращения этанола на цинк-медь оксидных катализаторах являются уксусный альдегид, ацетон, углекислый газ, этилен и в небольших количествах органические продукты разложения исходного спирта.

Данные по исследованию активности катализатора Zn-Cu=1-9 в реакции превращения этанола приведены в таблице 1. Как видно реакция превращения этанола также начинается при 150°C. При этой температуре наблюдается образование 9,6% уксусного альдегида. С увеличением температуры выход уксусного альдегида проходит через максимум (38,4%) при 300°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию углекислого газа, уксусного альдегида, этилена и этилацетата.

Таблица 1. Превращение этанола на катализаторе Zn-Cu=1-9

Т, °С	Выходы, %					Конверсия
	СО+СО ₂	Этилен	Уксусный альдегид	Ацетон	Этилацетат	
150			9,6			9,6
200			16,6			16,6
250	0	0	26,9	0		26,9
300	2,9	3,4	38,4	2,9		47,6
350	6,5	8,2	33,8	12,5	0	61
400	16,4	3,9	28,7	11,5	2,2	62,7
450	25	1,9	25,6	9,6	1,1	63,2

Образование этилацетата наблюдается при температурах 400°C и 450°C и его выход как видно из таблицы 1 не превышает 2.2%. Реакция образования уксусного альдегида начинается с температуры 300°C и с ростом температуры проходит через максимум (12.5%) при 350°C. Выход этилена с ростом температуры реакции также проходит через максимум и наибольший его выход равен 8,2% при 350°C. Реакция образования углекислого газа начинается при 300°C и его выход с повышением температуры реакции возрастает во всем изученном интервале температур. Максимальный выход углекислого газа составляет 25% при 450°C. Из таблицы 1 также видно, что конверсия этанола на изученном катализаторе достигает 63,2% при 450°C.

Изучение реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 показало, что цинк-медь оксидные катализаторы обладают довольно-таки низкой активностью в реакции изомеризации бутена-1 в транс и цис бутены-2. Найдено, что на катализаторе Zn-Cu=1-9 изомеризация бутена-1 начинается с температуры 200°C. При этой температуре образуется соответственно 2.5 и 4,7% транс и цис бутенов-2. С увеличением температуры реакции выходы бутенов-2 слегка возрастают и при температуре реакции 300°C достигают 12.5%. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выходов бутенов-2 до 6.1% при 400°C. Аналогичные результаты получаются и для остальных образцов. Проведенные исследования показали, что на всех изученных катализаторах общий выход бутенов-2 не превышает 14.6%. Отношение выходов транс и цис изомеров бутенов-2 на изученных катализаторах изменяется в пределах 0.33 – 0.72. Из полученных данных можно сказать, что скорость изомеризации сильно зависит от атомного соотношения цинка к меди в составе катализатора.

На рисунке 1 показаны зависимости выходов транс и цис бутенов-2 от состава Zn-Cu-O катализаторов при 250°C. Как видно из рисунка 1, с ростом содержания цинка в составе катализаторов выходы транс и цис бутенов-2 уменьшаются с 11,1% на образце Zn-Cu=1-9 до 0.6% на катализаторе Zn-Cu=9-1.

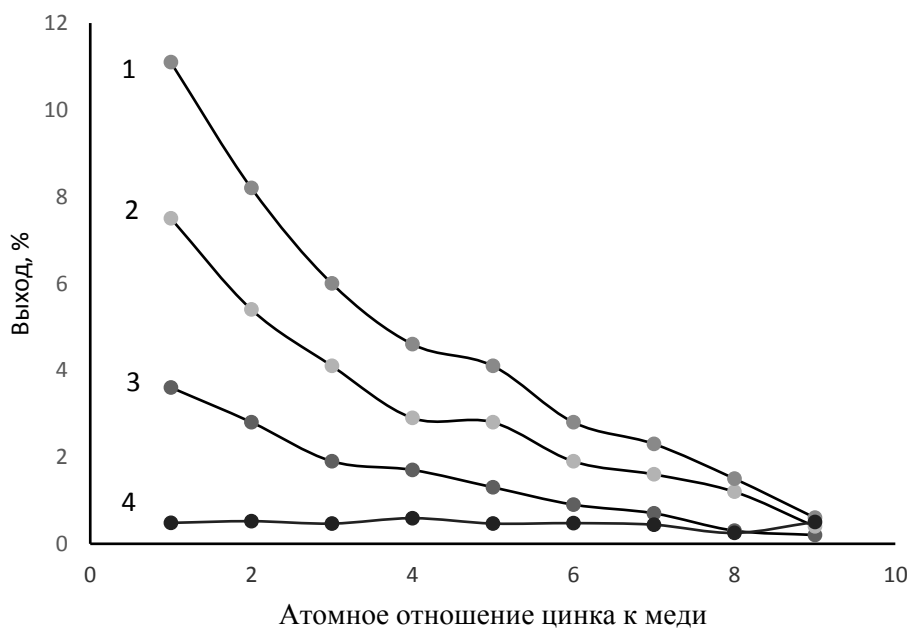


Рис. 1. Зависимость выходов транс и цис бутенов-2 от атомного отношения цинка к меди в составе Zn-Cu-O катализаторов. T=250°C:

1 – сумма транс и цис бутенов-2; 2 – т-бутен-2; 3 – ц-бутен-2; 4 – отношение т-бутена-2 к ц-бутену-2

Как известно кислотные свойства поверхности гетерогенных катализаторов оказывают определенное влияние на их активность. Зависимости выходов уксусного альдегида и углекислого газа, а также конверсии пропилена и селективности по уксусному альдегиду от степени изомеризации бутена-1 на цинк-медь оксидных катализаторах показаны на рисунке 2. Как можно видеть из рисунка выход уксусного альдегида и селективность по уксусному альдегиду изменяются симбатно с изменением степени изомеризации. С ростом степени изомеризации бутена-1 выход ацетальдегида и его селективность сначала слегка уменьшаются, а затем начинают увеличиваться. В то же время выход углекислого газа с ростом степени изомеризации бутена-1 проходит через максимум. Из рисунка 2 также видно, что с ростом степени изомеризации бутена-1 конверсия этанола слегка возрастает. На основании полученных результатов можно предположить, что реакция образования уксусного альдегида протекает на центрах кислотной природы.

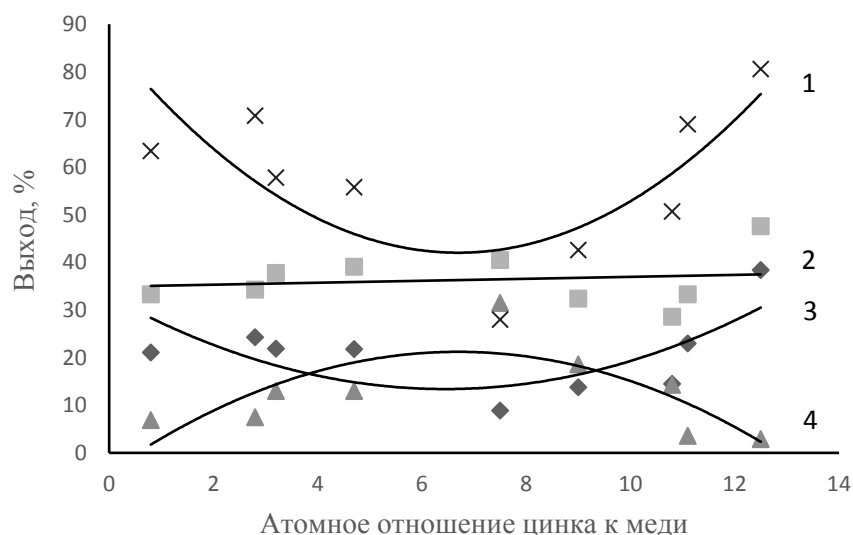


Рис. 2. Зависимость активности цинк-медных катализаторов в реакции дегидрирования этанола от степени изомеризации бутена-1 в бутены-2. $T=300^{\circ}\text{C}$:
1 – Селективность; 2 – Конверсия; 3 – Уксусный альдегид; 4 – $\text{CO} + \text{CO}_2$

Выводы

1. Продуктами реакции превращения этанола на цинк-медь оксидных катализаторах являются уксусный альдегид, этилацетат, ацетон, этилен и углекислый газ.
2. Цинк-медь оксидные катализаторы обладают низкой активностью в реакции изомеризации бутена-1 в транс и цис бутены-2.
3. В реакции превращения этанола на цинк-медь оксидных катализаторах образование ацетальдегида протекает на кислотных центрах умеренной силы.

Список литературы / References

1. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф. Влияние кислотного модифицирования на структуру и каталитическую активность оксида алюминия // Журнал прикладной химии, 2002. Т. 75. № 3. С. 407-412.
2. Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации α -пинена. // Катализ в промышленности, 2014. № 1. С. 15-24.
3. Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Иост К.Н., Лемерев, В.Л., Шляпин Д.А., Аюпов А.Б., Хабибули Д.Ф. Влияние кислотности цеолита и его модифицирования церием и цирконием на активность и термическую стабильность Pd/beta в реакции глубокого окисления толуола // Журнал прикладной химии, 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 34-39.