

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

# **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

Сборник научных трудов  
XIV Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

**Том 2. Химия**

РОССИЯ, ТОМСК, 25 – 28 апреля 2017 г.

# **PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT**

XIV International Conference of students, graduate students  
and young scientists

**Volume 2. Chemistry**

RUSSIA, TOMSK, April 25– 28, 2017

Томск 2017

## 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](mailto: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](mailto:chem.evdokimov@yandex.ru)

**Abstract.** The aim of present work is to study the effect of copper addition on the properties of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{N}_2$  sorption, XRD,  $\text{H}_2$ -TPR and UV-vis spectroscopy. It was shown that the addition of copper led to formation of two states of copper, i.e. oxides ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) and aluminate ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ). 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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как алюмохромовые (Al-Cr) катализаторы отличаются высокой активностью и стабильностью в дегидрировании алифатических  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$  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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Материалы и методы исследования.** В качестве предшественника  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали бемит. Была синтезирована серия образцов  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (с содержанием Cu от 0 до 5 % мас.) при пропитке бемита по влагоемкости водным раствором нитрата меди. После пропитки образцы сушили при 120 °C и

прокаливали при 750 °С. Изучение структуры синтезированных носителей и состояния нанесённой меди проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (–196 °С), H<sub>2</sub>-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 свидетельствует о влиянии модификатора на формирование пористой структуры алюмооксидных носителей при прокалке.

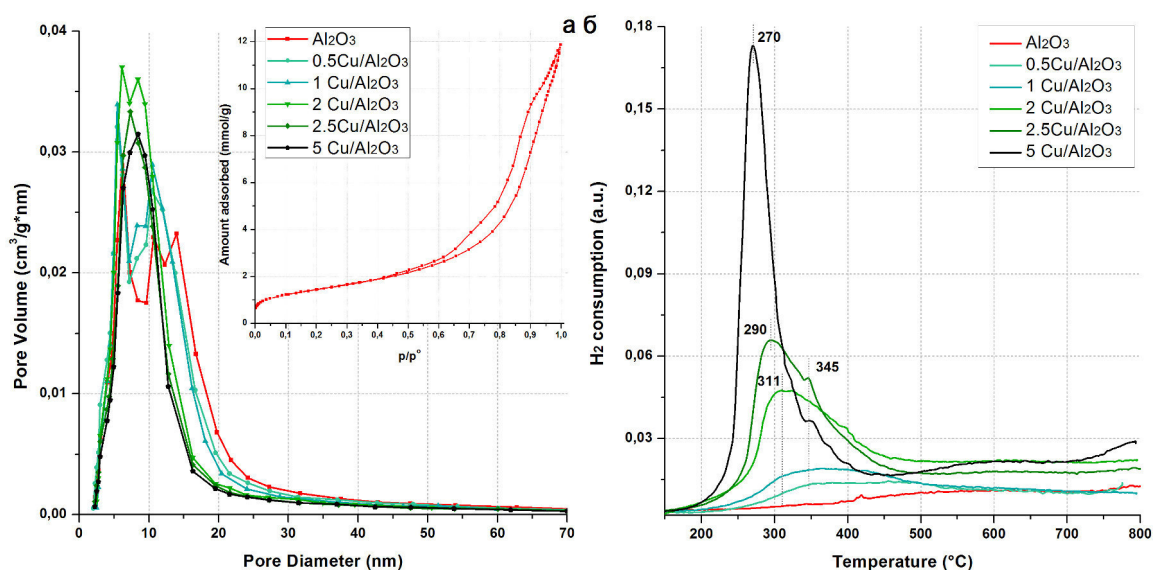


Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам (а) и профили ТПВ-  
H<sub>2</sub> (б) для модифицированных носителей

Исследование химического состояния меди проводили методом ЭСДО. Показано наличие нескольких форм меди: оксидов (CuO, Cu<sub>2</sub>O) (п.п. 240, 600–800 нм) и алюминатов (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| S <sub>уд</sub> , м²/г | 115                                | 124                                  | 123                                | 124                                | 102                                  | 95                                 |
| V, см³/г               | 0,40                               | 0,40                                 | 0,39                               | 0,38                               | 0,31                                 | 0,30                               |
| D <sub>пор</sub> , нм* | 14,28                              | 13,39                                | 12,75                              | 12,26                              | 12,48                                | 13,07                              |

\* 4·V/S<sub>уд</sub>

Особенности восстановления модифицированных носителей исследовали методом  $H_2$ -ТПВ. На представленных профилях ТПВ (рис. 1б) характерно наличие поглощения водорода в области 200–500 °С: с максимумами при 270–311 °С и 345 °С, относящиеся к восстановлению  $CuO$  и алюмината меди ( $CuAl_2O_4$ ), соответственно. Рост интенсивности поглощения водорода в области 500–700 °С 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, оксидованадиевых 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.