

20

На правах рукописи

ТРУСОВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ  
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

02.00.13. – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



МОСКВА – 2005

Работа выполнена на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор Французов Виктор Константинович  
Кандидат технических наук, доцент Егорова Екатерина Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Брук Лев Григорьевич  
доктор химических наук, профессор Бухаркина Татьяна Владимировна

Ведущая организация:

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Защита состоится 21 февраля 2005 г. в 16 часов, а аудитории М-119 на заседании диссертационного совета Д 212.120.02 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

Автореферат разослан 18 января 2005 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
(Москва, ул. Малая Пироговская, 1)

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д.т.н., профессор



Фролова А.К.

2006-4  
3084

2125118  
3

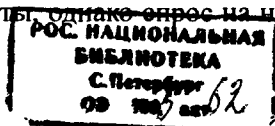
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важным этапом оптимизации процессов основного органического и нефтехимического синтеза является разработка и внедрение эффективных катализаторов. В исследованиях, посвященных решению данной задачи, большое внимание уделяется выбору носителей активного компонента, в качестве которых могут использоваться углеродные материалы различной природы.

Не менее важным направлением развития химической промышленности является разработка синтезов органических веществ, базирующихся на сырье, альтернативном углеводородам нефтяного происхождения. Актуальность данного направления связана с тем, что запасы нефти, являющейся основной сырьевой базой синтезов большинства органических веществ, по мнению многих аналитиков, в ближайшем будущем будут истощены.

Одним из наиболее интенсивно используемых соединений в  $C_1$ -химии является метиловый спирт. Перспективным процессом переработки метанола является, в частности, производство метилформиата - важного полупродукта в промышленности основного органического синтеза.

В настоящее время промышленным способом получения метилформиата является процесс карбонилирования метанола, однако он имеет ряд недостатков, в частности проводится при повышенном давлении и предъявляет жесткие требования к чистоте сырья. Поэтому реализация данного процесса в промышленности требует больших капитальных затрат на стадии очистки, и целесообразна при крупномасштабном производстве. Получение метилформиата карбонилированием метанола направлено в основном на производство муравьиной кислоты, однако спрос на нее в настоящее время снижается.



В связи с этим разрабатывается ряд альтернативных способов получения метилформиата, одним из которых является каталитическое дегидрирование метанола. Данный процесс не требует применения повышенного давления и менее чувствителен к примесям, содержащимся в сырье, поэтому может быть перспективен в масштабе опытно-промышленных и малотоннажных производств в непосредственной близости от потребителя.

Данная диссертационная работа посвящена изучению закономерностей протекания процесса дегидрирования метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы.

Работа выполнена на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова в соответствии с программой Министерства образования Российской Федерации “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”.

В ходе выполнения диссертации решались следующие задачи:

1. Изучение закономерностей превращения метанола в присутствии углеродных материалов различной природы.
2. Исследование влияния температуры на активность и селективность медьсодержащих катализаторов на основе различных углеродных носителей.
3. Изучение влияния условий приготовления и состава активного компонента на активность и селективность катализаторов получения метилформиата.
4. Изучение влияния окислительной обработки углеродного носителя на эффективность медьсодержащих катализаторов в процессе синтеза метилформиата.
5. Разработка рекомендаций по технологическому оформлению процесса синтеза метилформиата каталитическим дегидрированием метанола.

**Научная новизна.** Впервые систематически исследован процесс дегидрирования метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей различной природы. Показано, что углеродный тканый и нетканый материалы, а также углерод-углеродный материал сибунит не проявляют каталитической активности в процессе превращения метанола. Исследованы каталитические свойства медьсодержащих каталитических систем на основе сибунита в зависимости от условий их приготовления и проведения процесса дегидрирования метанола. Впервые установлено, что сочетание каталитических и структурных свойств сибунита позволяет разработать на его основе высокоактивные и селективные катализаторы синтеза метилформиата дегидрированием метанола.

**Практическая ценность.** Разработаны высокоэффективные медьсодержащие катализаторы синтеза метилформиата на основе углерод – углеродного композиционного материала сибунит. Разработаны рекомендации по технологическому оформлению процесса дегидрирования метанола в метилформиат, которые могут быть использованы при проектировании опытно-промышленных и малотоннажных производств.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены на XIII Международной научно-технической конференции “Химические реактивы реагенты и процессы малотоннажной химии”, Тула, 2000; Российской конференции “Актуальные проблемы нефтехимии”, Москва, 2001; Седьмой международной научно-технической конференции “Научные химические технологии – 2001” - Школа молодых ученых, Ярославль 2001; VI Российской конференции “Механизмы каталитических реакций”, Москва, 2002; III Международной научной конференции “Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного

дела”, Уфа, 2002; XV Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”. г. Уфа, 2002 г.; расширенном заседании Научного совета “Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в XXI веке”, 2003; 2-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 2003 г.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Казань, 2003 г.; 1 Международном симпозиуме “Carbon for Catalysis, CarboCat 2004”, Лозанна, Швейцария, 2004; X Международной научно-технической конференции “Наукоемкие химические технологии - 2004”, г. Волгоград, 2004.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 12 докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и приложений. Работа содержит 61 рисунок, 34 таблицы и список литературы, включающий 149 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** представлены литературные данные о физических и химических свойствах углеродных материалов глобулярной и волоконно-трубчатой структуры, способах их получения и использования в катализе. Рассмотрены способы получения метилформиата и области его применения. Представлены термодинамические и кинетические закономерности протекания процесса дегидрирования метанола в метилформиат, а также сведения о механизме протекания данного процесса.

**Во второй главе** описана лабораторная установка, методика проведения экспериментов и обработки полученных экспериментальных данных. Описаны методики окислительной обработки углеродного носителя, приготовления и исследования каталитических систем.

В качестве носителей для катализаторов использовали активные угли марок СКТ с удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ) равной 1360 м<sup>2</sup>/г и 607С ( $S_{уд}$  = 1280 м<sup>2</sup>/г), нетканый углеродный материал марки УВМ – В ( $S_{уд}$  = 473 м<sup>2</sup>/г), углеродный тканый материал марки ТГН – 2М ( $S_{уд}$  = 10 м<sup>2</sup>/г), деметаллизированный углерод ( $S_{уд}$  = 360 м<sup>2</sup>/г) волокнонно – трубчатой структуры, углерод – углеродный композиционный материал сибунит ( $S_{уд}$  = 482 м<sup>2</sup>/г).

Катализаторы (1 – 10)% масс. Cu/носитель готовили методом пропитки носителя водными растворами солей меди  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ ,  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ . Соединения цинка и рения вводили пропиткой водными растворами  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $NH_4ReO_4$  соответственно. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 400°C.

Предварительную окислительную модификацию углеродного носителя проводили 10% и 20% водными растворами  $HNO_3$  и  $H_2O_2$ . Соотношение окислитель/углеродный носитель (мл/г), принимали равным 1,6. Обработку образцов проводили в течение 72 часов при комнатной температуре. Окисление носителя в токе воздуха проводили при температурах 400°C и 500°C в течение одного часа (о.с. 360 ч<sup>-1</sup>).

Дегидрирование метанола в метилформиат проводили в реакторе проточного типа. Объем катализатора составлял 5 мл, температурный диапазон проведения экспериментов – 200 – 500°C, объемная скорость подачи жидкого метанола 3 ч<sup>-1</sup>. Содержание воды в сырье не превышало 0,1% масс. Продукты анализировали методами газoadсорбционной и газожидкостной

хроматографии с использованием хроматографа марки ЛХМ 8 МД, сопряженного с ЭВМ. Хроматограммы обрабатывали с помощью программно – аппаратного комплекса “Экохром”. Расчёт состава продуктов, материального баланса опытов и выходных показателей процесса осуществляли в среде Excel.

Эффективность катализаторов оценивали по конверсии метанола (К,%), селективности (S,%) и выходу (H,%) по метилформиату.

Катализаторы были охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе LAS – 3000 (“Riber”), оснащённом полусферическим анализатором OPX – 150. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи ( $E_{ca}$ ) 285 эВ.

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона.

Элементный анализ углеродного носителя сибунит осуществляли на установке Termo Finigan EA 1112.

**В третьей главе** представлены результаты исследований закономерностей протекания процесса дегидрирования метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей.

### *Превращение метанола в присутствии углеродных материалов различной природы*

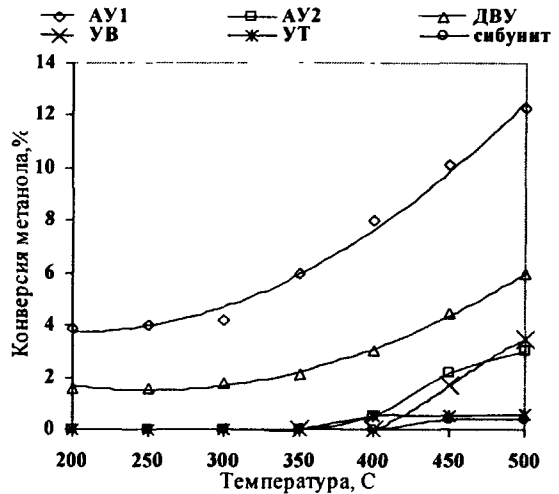
На первом этапе исследования было изучено превращение метанола на углеродных носителях различной природы в отсутствие активного компонента (рис.1).

Наиболее активным в превращении метанола оказался образец активного угля марки СКТ (АУ<sub>1</sub>), что связано, по-видимому, с высокой зольностью данной марки активного угля. Данные химического анализа состава АУ<sub>1</sub> свидетельствуют, что доля минеральных примесей составляет 21% от

массы образца. Образец активного угля марки 607С (АУ<sub>2</sub>), технология получения которого предусматривает стадию обеззоливания, проявил более низкую активность – максимальное значение конверсии спирта при 500°С составило 3,0%. При проведении

экспериментов на образце деме-  
таллизированного углерода  
волоконно - трубчатой струк-  
туры (ДВУ), при достижении  
температуры 500°С, конверсия  
спирта составляла 6,0%. По-  
видимому, это обусловлено тем,  
что в данном материале  
содержится незначительное  
количество железа, оставшееся  
после деметаллизации. При

проведении экспериментов на углеродном тканом (УТ) и нетканом материале (УВ), а также сибуните, в диапазоне температур до 350°С превращения спирта не наблюдалось. При увеличении температуры до 500°С конверсия метанола не превышала 3,5%.



*Рис.1 Конверсия метанола в присутствии углеродных материалов различной природы*

### *Дегидрирование метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей различной природы*

На эффективность каталитических систем в процессе дегидрирования метанола в метилформиат оказывает влияние природа используемого носителя. Для проведения исследований, на основе углеродных носителей были приготовлены катализаторы с содержанием меди 5% масс.

**Таблица 1.** Зависимость конверсии метанола (К) и селективности по метилформиату (S) от температуры при проведении процесса в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы

| Т,<br>°С | АУ <sub>1</sub> |         | АУ <sub>2</sub> |         | ДВУ     |         | УВ      |         | УТ      |         | сибунит |         |
|----------|-----------------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|          | К,<br>%         | S,<br>% | К,<br>%         | S,<br>% | К,<br>% | S,<br>% | К,<br>% | S,<br>% | К,<br>% | S,<br>% | К,<br>% | S,<br>% |
| 200      | 0,4             | 0       | 0,5             | 88,9    | 5,0     | 4,8     | 0,8     | 81,5    | 0,3     | 63,3    | 11,9    | 82,6    |
| 225      | 0,5             | 0,1     | 0,6             | 75,6    | 5,8     | 15,0    | 2,3     | 69,2    | 0,4     | 56,0    | 26,1    | 76,6    |
| 250      | 0,6             | 0,3     | 0,8             | 61,3    | 6,6     | 21,7    | 3,9     | 60,7    | 0,8     | 52,5    | 35,3    | 70,3    |
| 275      | 0,7             | 1,2     | 1,8             | 58,3    | 8,5     | 30,0    | 5,7     | 59,6    | 1,4     | 50,2    | 44,9    | 63,2    |
| 300      | 2,7             | 0,4     | 2,6             | 39,1    | 8,8     | 27,2    | 8,8     | 39,9    | 3,2     | 47,1    | 49,5    | 51,6    |
| 325      | 3,1             | 0,3     | 4,9             | 16,7    | 9,3     | 21,6    | 5,4     | 31,9    | 5,9     | 41,7    | 57,5    | 30,4    |
| 350      | 4,0             | 0,2     | 6,1             | 7,8     | 10,0    | 15,1    | 2,5     | 6,1     | 1,9     | 34,9    | 63,3    | 18,5    |
| 400      | 5,6             | 0,1     | 11,4            | 1,6     | 11,1    | 2,5     | 1,7     | 4,3     | 0,4     | 22,5    | 30,0    | 17,1    |

В области высоких температур наблюдается снижение активности всех образцов катализаторов за исключением контактов на основе

активных углей (табл.1). Подобная закономерность может быть связана с агломерацией частиц активного компонента на поверхности носителя в крупные кристаллиты, а также с блокировкой

**Таблица 2** Значения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей

| Катализатор        | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |              |
|--------------------|------------------------------|--------------|
|                    | Исходный                     | Отработанный |
| Cu/АУ <sub>1</sub> | 1348                         | 1232         |
| Cu/АУ <sub>2</sub> | 1274                         | 1266         |
| Cu/ДВУ             | 338                          | 310          |
| Cu/УВ              | 441                          | 387          |
| Cu/УТ              | 9                            | 8            |
| Cu/сибунит         | 274                          | 285          |

поверхности активного компонента и самого носителя углеродными отложениями. Существенного уменьшения удельной поверхности образцов после отработки в токе метанола не происходит (табл.2). Это может являться подтверждением того, что снижение активности контактов происходит в результате агломерации частиц активного компонента.

Удельная поверхность образца на основе сибунита возрастает после отработки в метаноле. Это может быть связано с тем, что, наряду со спеканием активного компонента, возможно его удаление с гранулы носителя в токе

реакционной смеси. Для подтверждения этого предположения были проведены исследования данного катализатора методом РФЭС. Активный компонент катализатора после восстано-

*Таблица 3 Элементный состав поверхности катализатора (% атомн) 5%Cu/сибунит*

| Катализатор   | C    | O    | Cu  |
|---------------|------|------|-----|
| Исходный      | 80,3 | 13,3 | 6,4 |
| Отработанный  | 81,1 | 15,1 | 3,8 |
| Отработанный* | 95,0 | 4,5  | 0,5 |

*\* - образец был предварительно измельчен*

ления локализован преимущественно на поверхности зерен сибунита (табл.3). Его количество в отработанном контакте существенно уменьшается. Это свидетельствует о миграции частиц меди по поверхности контакта в ходе опыта. РФЭС отработанного контакта 5%Cu/сибунит, зерна которого были предварительно измельчены, показала, что содержание частиц меди в пористом пространстве зерна сибунита значительно меньше, чем в поверхностном слое. Это свидетельствует о том, что миграции частиц меди внутрь зерна носителя при проведении процесса превращения метанола не происходит. По-видимому, активный компонент мигрирует по поверхности зерен носителя и частично удаляется с катализатора. В результате можно заключить, что в процессе приготовления и предварительной активации формируются катализаторы корочкового типа, а снижение их активности после отработки в токе метанола связано с миграцией частиц меди с гранул носителя.

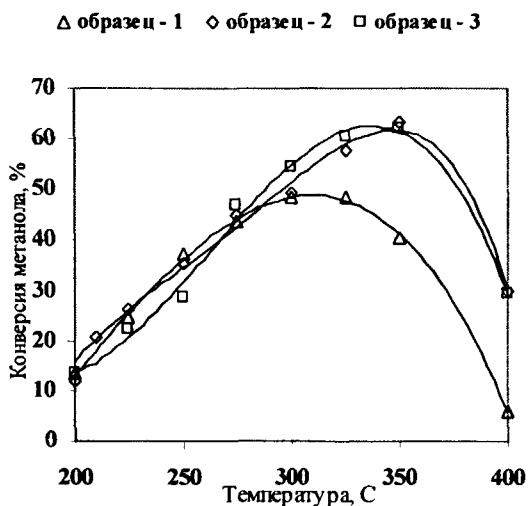
При проведении процесса дегидрирования метанола в присутствии образца на основе сибунита выход метилформиата достигал 28,4% ( $T=275^{\circ}\text{C}$ ) при конверсии метанола 45%, в то время как максимальный выход эфира в присутствии остальных контактов не превышал 4%. Поэтому представлялось целесообразным дальнейшие исследования сконцентрировать на изучении катализаторов на основе данного материала.

### *Влияние условий приготовления катализаторов на основе сибунита*

Анализ литературы показал, что при приготовлении катализатора большое значение имеет выбор исходной соли активного компонента контакта. Использование различных солей позволяет влиять на дисперсность активного компонента, степень его окисления и распределение по грануле носителя. Катализаторы с содержанием меди 5% масс. были приготовлены с использованием трех различных солей: ацетата меди (II) (образец 1), нитрата меди (II) (образец 2) и тетрааммиаката нитрата меди (II) (образец 3).

В температурном диапазоне 200 – 275°C активность образцов 1 и 2 сопоставима и выше, чем образца 3. Однако при увеличении температуры до 350°C образец 1 снижает свою активность (рис.2). Конверсия метанола при 325°C в его присутствии достигает 48,7%, в то время как конверсия спирта для образцов 2 и 3 при данной температуре составляет 57,5% и 60,4% соответственно. Максимальные значения конверсии метанола на этих образцах составили 63,3% для образца 2 и 62,2% для образца 3. В интервале температур 350 – 400°C происходит снижение степени превращения метанола, связанное, по-видимому, с агломерацией активного компонента.

Селективность по метилформиату снижается с ростом температуры (рис.3). Наиболее



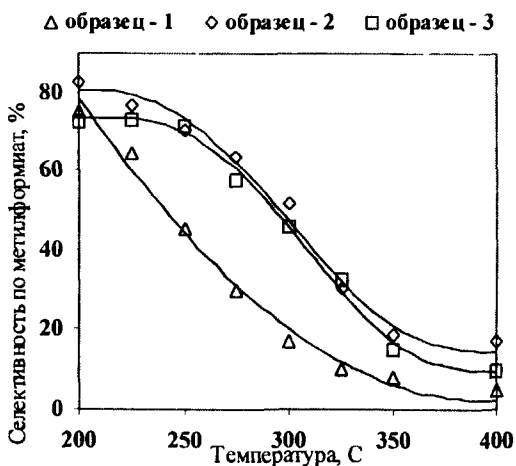
**Рис.2** Конверсия метанола на катализаторах с медью, введенной из различных солей

селективным является образец 2, приготовленный пропиткой раствором нитрата меди, в то время как селективность образца 1 существенно ниже, что особенно четко прослеживается в диапазоне температур 225 – 350°C. Максимальный выход метилформиата в присутствии образца 1 составил 17% при температуре 250°C, тогда как для

образцов 2 и 3 максимальные значения данного показателя составили при 275°C 28,4% и 26,7% соответственно.

Результаты РФЭС показали, что наименьшую степень окисления и более однородное состояние активного компонента имеет образец 1: большая часть атомов меди находится либо в  $\text{Cu}^0$  либо в  $\text{Cu}^{1+}$  состоянии и незначительное количество меди в двухвалентной форме. На поверхности образцов 2 и 3 количество двухвалентной и одновалентной меди приблизительно одинаково, при этом неоднородность состояния активного компонента в образце 3 выше, чем в образце 2. Сравнение РФЭ спектров образца 1 до и после опытов позволило установить, что при отработке в токе метанола доля частиц  $\text{Cu}^{2+}$  в образце 1 увеличивается. Однако преимущественное количество активного компонента продолжает оставаться в виде  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$ .

Аналогичные спектры были получены при исследовании образца 2. Установлено, что образец 2, отработанный в процессе дегидрирования



**Рис.3** Селективность по метилформиату на катализаторах с медью, введенной из различных солей

метанола в метилформиат, содержит в основном частицы  $\text{Cu}^{2+}$  и, в значительно меньшей степени,  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$ .

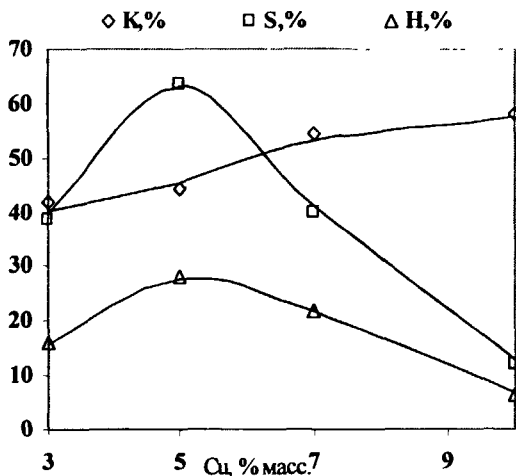
Проведенные исследования показали, что в качестве предшественника активного компонента наиболее предпочтительным является выбор нитрата меди.

*Влияние состава катализатора на показатели процесса  
дегидрирования метанола в метилформиат*

Изучено влияние концентрации металла на показатели процесса синтеза метилформиата в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе сибунита.

С увеличением концентрации меди в катализаторе наблюдался рост конверсии метанола, однако увеличение содержания активного компонента более 5% масс. приводит к снижению селективности по метилформиату за счет интенсификации протекания побочных процессов (рис.4)

В исследованном диапазоне концентраций активного компонента, зависимость выхода метилформиата от содержания меди на носителе носит экстремальный характер.



*Рис.4 Влияние концентрации активного компонента на показатели процесса дегидрирования метанола в метилформиат*

Максимальный выход и селективность по метилформиату были получены в присутствии образца 5%масс. Cu/сибунит, поэтому представляется

наиболее предпочтительным использованием данного катализатора в процессе дегидрирования метанола в метилформиат.

С целью увеличения термической стабильности катализатора в его состав в качестве промотора вводили рений.

Введение рения способст-

вует увеличению активности контактов, причем для катализаторов, промотированных 0,25% и 0,5% Re, не наблюдается существенного снижения активности при увеличении температуры до 400°C (табл.4).

Однако промотирование медьсодержащих контактов рением приводит к снижению селективности, сопровождающееся увеличением содержания в продуктах CO и H<sub>2</sub>.

Другим способом увеличения термической стабильности медьсодержащих катализаторов может служить введение в катализатор тугоплавкого оксида, который, помимо поддержания оптимальной дисперсности частиц меди, может обеспечивать более сильное взаимодействие активного компонента с углеродным носителем. В качестве добавки использовали оксид цинка, который помимо высокой температуры плавления обладает дегидрирующими свойствами и используется в составе активного компонента медьсодержащих катализаторов на основе оксидных носителей.

**Таблица 4** Зависимость показателей процесса дегидрирования метанола от содержания Re в катализаторе 5%масс. Cu/субунит

| Показатель | T, °C | Содержание Re, % масс |      |      |
|------------|-------|-----------------------|------|------|
|            |       | 0                     | 0,25 | 0,5  |
| K, %       | 200   | 11,9                  | 21,0 | 22,9 |
|            | 250   | 35,3                  | 39,1 | 42,4 |
|            | 300   | 49,5                  | 60,3 | 59,0 |
|            | 350   | 63,3                  | 67,2 | 71,7 |
|            | 400   | 30,0                  | 64,0 | 72,1 |
| S, %       | 200   | 82,6                  | 76,6 | 70,0 |
|            | 250   | 70,3                  | 58,6 | 39,0 |
|            | 300   | 51,6                  | 18,2 | 10,7 |
|            | 350   | 18,5                  | 6,1  | 2,4  |
|            | 400   | 17,1                  | 2,0  | 0,2  |

**Таблица 5** Зависимость технологических показателей процесса дегидрирования метанола от содержания ZnO в контактах.

| Показатель | T, °C | Содержание ZnO, % масс. |      |      |
|------------|-------|-------------------------|------|------|
|            |       | 0                       | 0,25 | 3,75 |
| K, %       | 200   | 11,9                    | 16,5 | 11,6 |
|            | 250   | 35,3                    | 34,6 | 31,5 |
|            | 300   | 49,5                    | 47,7 | 31,6 |
|            | 350   | 63,3                    | 59,7 | 38,8 |
|            | 400   | 30,0                    | 34,7 | 60,2 |
| S, %       | 200   | 82,6                    | 81,2 | 82,1 |
|            | 250   | 70,3                    | 63,5 | 53,1 |
|            | 300   | 51,6                    | 27,8 | 14,7 |
|            | 350   | 18,5                    | 4,8  | 2,0  |
|            | 400   | 17,1                    | 3,2  | 0,8  |

Активность контактов, содержащих ZnO ниже

(табл.5), однако они термически более стабильны.

Увеличение содержания оксида цинка в каталитической системе приводит к снижению ее селективности в исследуемом процессе, причем данный эффект наиболее заметен при высоких температурах. При

использовании катализаторов, содержащих оксид цинка, максимальные значения выхода метилформиата достигаются при более низких температурах.

### *Влияние предварительной окислительной модификации носителя сибунит*

Наряду с промотированием каталитических систем и введением в них оксидных добавок, повышение стабильности нанесенных катализаторов можно обеспечить окислительной обработкой углеродного носителя. Анализ литературы показал, что обработка окислителями позволяет также снизить гидрофобность углеродного материала и обеспечивает более равномерное распределение активного компонента по зерну носителя.

В работе проведено окисление исходного сибунита (образец I) 10% растворами  $H_2O_2$  (образец II),  $HNO_3$  (Образец III) и в токе воздуха при 400°C (Образец IV).

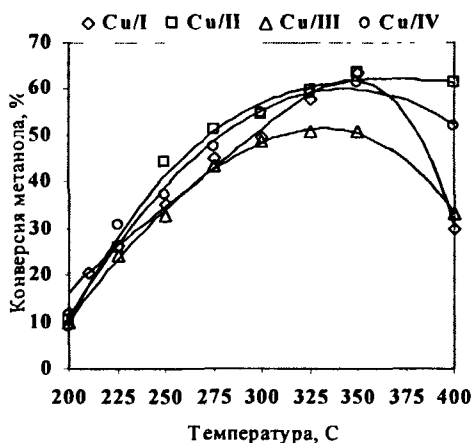
Наибольшее количество кислорода содержится на образце сибунита III (табл. 7). В случае образца II, внедрение кислорода на поверхность носителя

менее выражено, однако, несколько увеличивается количество водорода. Это может свидетельствовать о вероятном

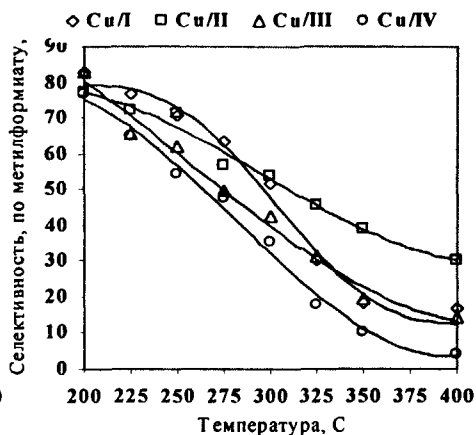
**Таблица 7** Влияние окислительной обработки на элементный состав образцов

| Образец | C, %  | H, % | O, % |
|---------|-------|------|------|
| I       | 98,18 | 0,39 | 1,43 |
| II      | 97,38 | 0,43 | 2,19 |
| III     | 95,96 | 0,38 | 3,66 |
| IV      | 97,04 | 0,37 | 2,59 |

образовании на углеродной поверхности гидроксильных групп. Подобного эффекта не наблюдается при окислении образца III. Наиболее активен при температурах выше 250°C контакт на основе сибунита II, причем при увеличении температуры до 400°C степень превращения метанола практически не снижается (рис.5). В диапазоне температур 250 – 400°C селективность



**Рис.5** Конверсия метанола в присутствии катализаторов на основе исходного и окисленного сибунита



**Рис.6** Селективность по метилформиату в присутствии катализаторов на основе исходного и окисленного сибунита

катализатора на основе образца сибунита II варьировалась от 71,1 до 30,1% (рис.6). Выход метилформиата в его присутствии достигал 31,4%. при 250°C. Активность контакта, приготовленного на основе образца III, в диапазоне 200 – 300°C сопоставима с активностью катализатора на основе исходного носителя. При дальнейшем повышении температуры, конверсия спирта в

присутствии катализатора на основе III ниже, чем в присутствии катализатора на основе I (рис.5). Обработка сибунита раствором азотной кислоты в данных условиях приводит к снижению селективности по метилформиату во всем интервале исследованных температур (рис.6). Наибольший выход метилформиата 21,5% наблюдался при температуре 275°C.

На втором этапе окисление сибунита проводили в 20% растворах  $H_2O_2$  (V) и  $HNO_3$  (VI) и в токе воздуха при 500°C (VII).

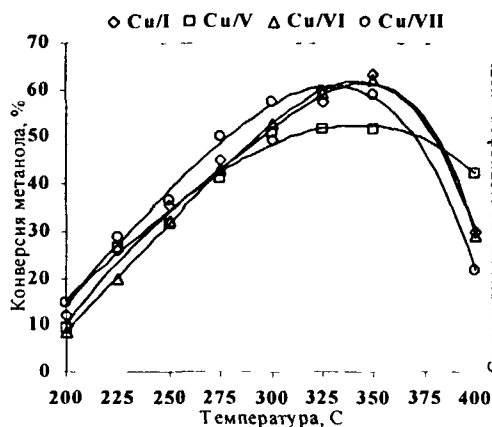
Зависимость количества кислорода, внедряемого на углеродную поверхность, от типа окислителя сохраняется (табл. 8), однако, на образце V увеличения количества водорода на образце носителя не происходит. Это может свидетельствовать о том, что доля различных кислородсодержащих группировок при увеличении концентрации  $H_2O_2$  меняется; при этом, по-видимому, уменьшается доля гидроксильных групп.

В области 200 – 300°C наибольшую активность проявил катализатор на основе образца сибунита VII, конверсия метанола возрастает с 14, 7 до 57,5%, при температуре 350°C наибольшая конверсия метанола наблюдалась в присутствии катализатора на основе исходного сибунита (рис.7). Повышение концентрации раствора  $H_2O_2$  не привело к увеличению активности катализатора, однако существенно отразилось на его селективности в изучаемом процессе. При повышении температуры с 275 до 400°C данный показатель в присутствии контакта

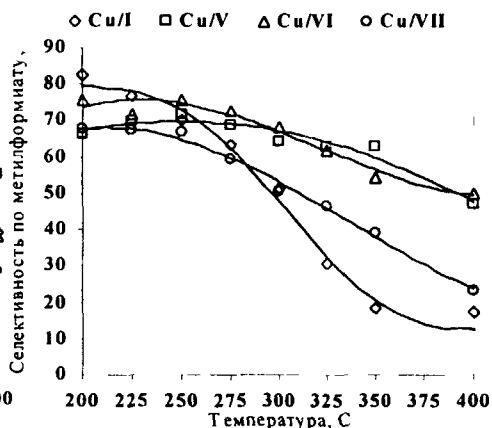
на основе сибунита V снижается с 68,9 до 47%, тогда как в присутствии катализаторов на основе сибунита I и сибунита VII в аналогичных условиях – с 63,2 до 17,1% и с 59,3 до 23,3% соответственно (рис.8).

*Таблица 8 Влияние окислительной обработки на элементный состав образцов*

| Образец | C, %  | H, % | O, % |
|---------|-------|------|------|
| I       | 98,18 | 0,39 | 1,43 |
| V       | 96,90 | 0,39 | 2,71 |
| VI      | 95,34 | 0,41 | 4,25 |
| VII     | 96,69 | 0,34 | 2,97 |



**Рис. 7** Конверсия метанола в присутствии катализаторов на основе исходного и окисленного сибунита



**Рис. 8** Селективность по метилформиату в присутствии катализаторов на основе исходного и окисленного сибунита

Селективность катализатора на основе сибунита VI в диапазоне температур 275 – 400°C снижается с 72,8 до 50,1%. Максимальный выход метилформиата в присутствии катализаторов на основе образцов сибунита V и VI составил 32,9% ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ) и 36,8% ( $T=325^{\circ}\text{C}$ ) соответственно.

Таким образом, предварительное окисление углеродного носителя сибунит позволяет существенно увеличить селективность медьсодержащих катализаторов в области температур 250 – 400°C, увеличить выход метилформиата до 36,8%, а также повысить термическую стабильность каталитических систем.

В четвертой главе представлены рекомендации по технологическому оформлению процесса синтеза метилформиата дегидрированием метанола

Для реализации процесса синтеза метилформиата в промышленности предложена принципиальная технологическая схема, включающая в себя узел подогрева сырья до температуры процесса, реакционный узел и узел

разделения продуктов. Процесс синтеза метилформиата осуществляется в реакторе трубчатого типа. Проведена оптимизация расположения катализатора в трубчатом реакторе с учетом необходимости обеспечения требуемого времени контактирования и допустимого перепада температур по диаметру и высоте трубки.

Процесс проводят при температуре  $325^{\circ}\text{C}$  и объемной скорости подачи жидкого сырья  $3 \text{ ч}^{-1}$ . Производительность установки по метилформиату составляет  $50 \text{ кг/час}$ , выход метилформиата  $36,8\%$  при конверсии метанола  $59,4\%$ .

Проведен расчет материального и теплового балансов процесса, представлен расчет количества тепла, необходимого для подогрева исходного сырья, с учетом рекуперации тепла продуктов, получаемых в процессе синтеза метилформиата.

#### Выводы:

1. Впервые проведено систематическое изучение процесса превращения метанола в присутствии углеродных материалов глобулярной и волоконно-трубчатой структуры. Установлено, что природа углеродного материала оказывает влияние на его каталитические свойства в данном процессе.
2. Исследована каталитическая активность медьсодержащих систем на основе углеродных материалов различной природы. Показана целесообразность применения углерод-углеродного композиционного материала сибунит в качестве носителя для катализаторов синтеза метилформиата дегидрированием метанола.
3. Изучена зависимость активности и селективности медьсодержащих катализаторов на основе сибунита от температуры, предшественника активного

компонента и его количества. Установлено, что максимальную эффективность проявил катализатор, приготовленный пропиткой носителя водным раствором нитрата меди. Оптимальное содержание меди в условиях исследования составило 5% масс. При 275°C выход метилформиата составил 28,4% при селективности 62,3% и конверсии метанола 45%.

4. Изучены каталитические свойства систем Cu/сибунит, содержащих добавки рения и оксида цинка. Показано, что введение рения приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов в области высоких температур. Введение ZnO в медьсодержащий катализатор в массовом соотношении ZnO:CuO 3:4, позволяет повысить термическую стабильность контакта.

5. Изучена возможность повышения стабильности медьсодержащих катализаторов на основе сибунита путем его предварительной окислительной обработки. Показано, что предварительная модификация поверхности сибунита позволяет повысить стабильность катализаторов и их селективность в области высоких температур. Установлены условия окисления сибунита, позволяющие повысить выход метилформиата от 28,4 до 36,8% при селективности 61,9%.

6. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза метилформиата дегидрированием метанола в реакторе трубчатого типа. Рассчитан материальный баланс технологической установки производительностью 50 кг метилформиата в час. Проведена оптимизация расположения катализатора в трубках реактора с учетом допустимого перепада температур. Предложена конфигурация узла теплообмена, позволяющая эффективно использовать тепло отходящих продуктов реакции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н. “Дегидрирование спиртов в присутствии катализаторов на основе углеродного носителя сибунит” / Тезисы докладов XIII Международной научно-технической конференции “Химические реактивы реагенты и процессы малотоннажной химии, Тула, 2000, с.168-169.
2. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н., Гуреева А.Ю., Французов В.К. “Дегидрирование метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы” // Тезисы докладов Российской конференции “Актуальные проблемы нефтехимии”, Москва, 2001, с.285.
3. Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Трусов А.И., Антонюк С.Н., Французов В.К. “Дегидрирование метанола в присутствии каталитических систем на основе носителей различной природы” // Тезисы докладов Седьмой международной научно-технической конференции “Наукоемкие химические технологии – 2001” - Школа молодых ученых, Ярославль 2001, с.29-31.
4. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н. “Дегидрирование метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы” // Известия Академии Наук. Серия химическая, 2002, № 9, с.1559 - 1561.
5. Егорова Е.В., Ряшенцева М.А., Трусов А.И., Гуреева А.Ю., Антонюк С.Н. “Дегидрирование метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей” // Тезисы докладов VI Российской конференции “Механизмы каталитических реакций”, Москва, 2002, с.123 – 124.
6. Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Трусов А.И., Антонюк С.Н. “История развития процесса синтеза метилформиата” // Тезисы докладов III Международной научной конференции “Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела”, Уфа, 2002, с.35-36.

7. Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Трусов А.И., Антонюк С.Н., Гуреева А.Ю. “Исторические аспекты синтеза метилформиата” // Тезисы докладов XV Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”. г. Уфа, 7 – 10 октября 2002 г.
8. Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Трусов А.И., Антонюк С.Н. “История развития синтеза метилформиата каталитическим дегидрированием метанола” // III Международная научная конференция “Современные проблемы естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела”, г. Уфа, 2003 г.
9. Егорова Е.В., Трусов А.И., Нугманов Е.Р., Антонюк С.Н., Французов В.К. “Использование углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов дегидрирования низкомолекулярных спиртов” // Тезисы докладов расширенного заседания Научного совета “Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в XXI веке”, 2003, с.35.
10. Трусов А.И., Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Антонюк С.Н. “Использование новых видов углеродных материалов в качестве носителей в гетерогенно-каталитических процессах” // Тезисы докладов 2-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 2003, с. 98.
11. Егорова Е.В., Трусов А.И., Нугманов Е.Р., Антонюк С.Н. “Использование катализаторов на основе углеродных носителей в процессе дегидрирования метанола” // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Казань, 2003 г.
12. Трусов А.И., Егорова Е.В., Антонюк С.Н., Нугманов Е.Р. “Изучение процесса превращения метанола в присутствии гетерогенных катализаторов на основе углеродных носителей” // Информационно - аналитический бюллетень Ученые Записки МИТХТ, 2003, №9, с. 40-44.

13. Nougmanov E., Egorova E., Trusov A. "Carbon material sibunit as catalyst support for dehydrogenation of low aliphatic alcohols" // 1<sup>st</sup> International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004. 18 – 20 July, 2004, Lausanne, Switzerland, pp.117-118.

14. Трусов А.И., Егорова Е.В., Нугманов Е.Р, Антонюк С.Н. "Изучение влияния предварительной обработки носителя катализатора на процесс дегидрирования метанола" // Тезисы докладов X Международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии - 2004", г. Волгоград, 2004, с. 149 - 150.

15. Нугманов Е.Р, Трусов А.И., Егорова Е.В., Антонюк С.Н. "Превращение низкомолекулярных спиртов в присутствии катализаторов на основе углеродного материала сибунит" // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Сборник статей молодых ученых, Саратов, 2004, с. 211 - 222.

РНБ Русский фонд

2006-4  
3084

Подписано в печать 11. 01. 2005г.  
Формат 60 х 90/16  
Уч-изд.л. 1,0 Тираж 100 экз. Заказ № 2

---

Типография "Атомполиграфсервис"  
113105 Москва ул. Нагатинская д.4А  
тел.111-24-48