Сенников Александр Анатольевич. Получение кислородсодержащих производных метана из метанола и синтез-газа на нанесённых катализаторах : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.01 / Сенников Александр Анатольевич; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т].- Иваново, 2009.- 127 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-5/548

**ГОУ впо**

**ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*





**СЕННИКОВ Александр Анатольевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА ИЗ МЕТАНОЛА И СИНТЕЗ-
ГАЗА НА НАНЕСЁННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность 05. 17. 01
Технология неорганических веществ

**Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель: д.т.н., проф. Морозов Л.Н.

**Иваново 2009**

Введение 3

1. Литературный обзор 6
	1. [Катализаторы переработки метанола до метилформиата 9](#bookmark3)
	2. Катализаторы переработки метанола до формальдегида 12
	3. Механизм поверхностных превращений метанола на гетерогенных

катализаторах 25

1. Методика эксперимента 41
	1. Определение каталитических свойств модельных образцов

в реакции разложения метанола 41

* 1. Методика определения удельной поверхности меди 45
	2. Определение концентрации формальдегида 48
	3. Изучение механизма поверхностных превращений методами ИК-

спектроскопии 50

1. [Приготовление катализаторов 51](#bookmark18)
2. Исследование каталитических свойств модельных образцов 58
	1. Разложение метанола на медьсодержащих катализаторах

(Cu0/A1203; Cu0K20/A1203) 58

* 1. Разложение метанола на молибденсодержащих катализаторах 72
	2. Формирование катализатора в реакционной среде

(нестационарный режим) 78

* 1. Влияние состава синтез-газа на селективность реакции конверсии

метанола 83

* 1. Механизм поверхностных превращений при конверсии метанола 94
	2. Выбор катализаторов и условий проведения процесса получения

метилформиата и формальдегида 98

1. Описание технологической схемы приготовления катализаторов 101
2. Построение технологической схемы получения продуктов

конверсии метанола 104

Основные результаты и выводы 107

Список литературы 110

Приложение

Метанол - один из важнейших по значению и масштабам производства продукт, вырабатываемый химической промышленностью. На её долю при­ходится три четверти потребляемого метанола, который используется в ос­новном, как химический реагент или сырьё. В 2006 году мировое производ­ство метанола составило 35.3 млн. тонн. По прогнозным данным к 2011 году его производство возрастет ещё на 5.5 млн. тонн [1].

Метанол является сырьём для производства уксусной кислоты, метил- третбутилового эфира и других продуктов основного органического синтеза. При этом, в первую очередь, благодаря доступности сырья Россия является одним из крупнейших производителей. В мировой структуре производства доля произведённого в России метанола составляет ~ 10% и более половины его идёт на экспорт.

В настоящее время всё более интенсивно развиваются исследования по поиску новых областей применения метанола с целью получения большого числа химических продуктов из сырья не нефтяного происхождения, что по­зволит удовлетворить потребность народного хозяйства в целом ряде про­дуктов независимо от запасов нефти и роста цен на её добычу.

Более 40% производимого метанола идёт на получение формальдегида. Производство формальдегида в крупных масштабах обусловлено использо­ванием его для получения ценных веществ, прежде всего формальдегидных смол, находящих широкое применение в промышленности полимеров. Сле­дует также упомянуть использование формальдегида в качестве промежу­точного вещества для получения изопрена, гексаметилентетрамина (уротро­пина), пентаэритрита и других ценных продуктов [1].

В настоящее время основным промышленным способом получения ме­тилформиата и уксусной кислоты является жидкофазный катализ, а фор­мальдегид получают парциальным окислением метанола на серебряных и железомолибденовых катализаторах. Тем не менее, в патентной и научной литературе приводятся данные о конверсии метанола до формальдегида без

участия молекулярного кислорода на серебряных, натрий и цинксодержащих катализаторах при довольно высоких температурах (до 900 °С).

Некоторые производные метана с кислородом со сравнительно не­большой молекулярной массой (метилформиат, формальдегид, диметиловый эфир) можно получать непосредственно из синтез-газа в одном реакторе на смеси катализаторов или на бифункциональном катализаторе, где метанол является промежуточным веществом. Эффективность производства при этом существенно возрастает за счёт упрощения технологической схемы, исклю­чая стадию выделения чистого метанола, сокращение материальных и энер­гозатрат, что стимулирует исследования и разработку селективных бифунк­циональных катализаторов для процессов синтеза и переработки метанола.

В ряду кислородсодержащих молекул: метанол и диметиловый эфир, метилформиат, формальдегид увеличивается степень окисления атома угле­рода, а для получения данных продуктов из синтез-газа с участием метанола предъявляются высокие требования к селективности гетерогенных катализа­торов. Поэтому в настоящей работе проведено усовершенствование нанесён­ных катализаторов разложения и конверсии метанола и обоснование подхо­дов к технологии получения производных метана с кислородом с различной' степенью окисления углерода.

**Научная новизна работы**

1. Установлено влияние отдельных компонентов нанесённых катализа­торов на основе у-А1203, на реакции конверсии метанола в отношении обра­зования диметилового эфира, метилформиата, и формальдегида и их разло­жения до метана, монооксида углерода и водорода.
* однокомпонентные системы на основе нанесённых оксидов меди, ка­лия, цинка и марганца изменяют селективность оксида алюминия по димети­ловому эфиру и лёгким газам;
* нанесённые медьсодержащие системы, промотированные соедине­ниями калия, лития, натрия, марганца или цинка, обеспечивают образование соединений с альдегидной группой: метилформиата и формальдегида;
* молибденсодержащие катализаторы с более основной поверхностью носителя обеспечивают образование формальдегида в широком температур­ном диапазоне.
1. Установлено влияние состава восстановительной реакционной среды — метанол, водород, монооксид углерода, на активность и селективность на­несённых катализаторов:
* восстановление оксидного катализатора при относительно низких температурах (до -300 °С) приводит к росту степени конверсии метанола до метилформиата (МФ), при более высоких — катализатор дезактивируется по маршрутам образования МФ и разложения диметилового эфира до метана.
* монооксид углерода участвует в реакциях образования метилформиа­та и формальдегида на катализаторах с более основной поверхностью; увели­чение парциального давления водорода приводит подавлению маршрутов образования метилформиата и, в меньшей степени, формальдегида.

**Практическая значимость работы**

1. Подобраны составы, разработаны способы приготовления катализа­торов для синтеза метилформиата, формальдегида и предложена технологи­ческая схема производства нанесённых катализаторов с использованием ам­миачных и карбонатных солей меди, цинка, молибдена и калия.

Предложены подходы к организации технологического процесса по­лучения метилформиата и формальдегида на основе метанола и синтез-газа, включающего этапы синтеза и разделения целевых продуктов.

**Основные результаты и выводы**

1. На основании исследований каталитических процессов конверсии метанола с варьированием состава реакционной среды подобраны составы, разработаны способы приготовления нанесённых контактов на основе *у-* А120з для получения альдегидов, простых и сложных эфиров.
2. Высокая активность и селективность по метилформиату и формаль­дегиду достигается путём изменения соотношения оксидов переходных и щелочных металлов в нанесённых катализаторах на основе у-А1203:
* нанесённые медьсодержащие системы, промотированные соедине­ниями калия, лития, натрия обеспечивают образование соединений с альде­гидной группой: метилформиата и формальдегида;
* модифицирование поверхности носителя оксидами цинка, марганца и калия подавляет маршрут образования диметилового эфира и увеличивает селективность относительно целевых продуктов;
* молибденсодержащие катализаторы с более основной поверхностью носителя обеспечивают образование формальдегида в широком температур­ном диапазоне;
* максимальная производительность достигнута в температурном диа­пазоне 200 - 250 °С, по метилформиату на катализаторе СиОК20/А120з, а по формальдегиду на МоОз-К20/А12Оз.
1. Состав пропитывающих растворов и последовательность нанесения компонентов оказывают существенное влияние на активность и стабильность катализаторов переработки метанола:
* использование аммиачно-карбонатных растворов для приготовления медьсодержащих катализаторов позволяет 2-4 раза увеличить площадь мед­ного компонента, чем при использовании ацетатных солей. Промотирование медьсодержащих катализаторов небольшими количествами калия (~ 1 мас.%) практически не изменяет площадь медного компонента, дальнейшее увели­чение содержания промотора существенно уменьшает дисперсность меди;
* катализаторы с большей дисперсностью медного компонента облада­ют меньшей термостабильностью, но большей активностью в отношении об­разования метилформиата и реакции разложения диметилового эфира до ме­тана;
* совместное нанесение меди и калия, по сравнению с последователь­ным, позволяет достигнуть лучшее распределение данных компонентов на поверхности оксида алюминия, что способствует формированию сложного активного центра, обеспечивающего образование метилформиата и формаль­дегида.
1. Влияние компонентов синтез-газа на активность и селективность об­разцов в процессе переработки метанола заключается в изменении состояния катализатора и участии монооксида углерода и водорода в образовании ко­нечных продуктов:
* активность медьсодержащих образцов начинает проявляться после их

восстановления в реакционной среде, с увеличением парциального давления монооксида углерода катализаторы активируются при более низкой темпера­туре (-175 °С); •

* выдержка медьсодержащих катализаторов в реакционной среде при температурах выше 300 °С приводит к их частичной дезактивации по мар­шруту образования метилформиата и разложения диметилового эфира до ме­тана;
* увеличение парциального давления водорода существенно снижает выход метилформиата, за счёт перевосстановления активных центров, отве­чающих за объединение кислородсодержащих поверхностных групп, при этом их концентрация практически не изменяется;
* повышенная концентрация монооксида углерода в смеси увеличивает производительность катализаторов промотированных щелочными металлами по метилформиату и формальдегиду за счёт его участия в образовании ме­тилформиата и формальдегида.
1. Предложена технологическая схема производства нанесённых медь- и молибденсодержащих катализаторов на основе аммиачно-карбонатных растворов с рециклом аммиака и диоксида углерода.

Предложены подходы к организации технологического процесса по­лучения метилформиата и формальдегида из синтез-газа с использованием принципов бифункционального катализа на базе действующего производства метанола.