*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Иваново 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Ивановский государственный химико-технологический университет на кафедре «Технология неорганических ве­ществ»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор Морозов Лев Николаевич

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор Ким Павел Павлович, Дзержинский филиал Нижегородского технического университета .

доктор химических наук, профессор Лефёдова Ольга Валентиновна Ивановский государственный химико-технологический университет

**Ведущая организация:**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический

университет)

Защита состоится *23 ноября 2009 г. в 12 час.* на заседании Совета по за­щите докторских и кандидатских диссертаций Д. 212.063.02 при Государствен­ном образовательном учреждении высшего профессионального образования Ивановский государственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г.Иваново, пр. Энгельса, 7, ауд. Г - 205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО ИГХТУ по адресу: 153000, г.Иваново, пр. Энгельса, 10.

Автореферат диссертации разослан *21 октября 2009 г.*

Ученый секретарь

Совета по защите докторских и канди­датских диссертаций, д.т.н., ст.н.с.

Гришина Е.П.

**Общая характеристика работы**

**Актуальность темы диссертации.** Метанол является полупродуктом при полу­чении различных органических веществ. Объём выпуска ряда из них занимает замет­ное место в ассортименте химической промышленности (формальдегид, уксусная ки­слота, диметилововый эфир, метилформиат и т.д.).

В настоящее время основным промышленным способом получения метилфор-миата и уксусной кислоты является жидкофазный катализ, а формальдегид получают парциальным окислением метанола на серебряных и железо-молибденовых катализа­торах. Тем не менее, в патентной и научной литературе приводятся данные о возмож­ности конверсии метанола до формальдегида без участия молекулярного кислорода на серебряных, натрий и цинксодержащих катализаторах при высоких температурах.

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, т.к. исключается стадия выделения чистого метанола, что может сократить материальные и энергетические затраты. В связи с этим, исследова­ния направленные на разработку селективных бифункциональных катализаторов для процессов синтеза и переработки метанола являются актуальными и имеют практиче­скую значимость.

**Целью данной работы** является усовершенствование нанесённых катализаторов и технологических процессов разложения и конверсии метанола для получения про­изводных метана с кислородом с различной степенью окисления углерода. Основными этапами исследования являются:

1. Выбор компонентов гетерогенных нанесённых катализаторов и изучение их свойств в процессе переработки метанола;
2. Изучение влияния и степени участия компонентов синтез-газа в каталити­ческих реакциях конверсии метанола;
3. Разработка способа приготовления многокомпонентных нанесённых ката­лизаторов на основе у-А1203 для изучаемых процессов;
4. Рассмотрение вариантов организации технологического процесса получе­ния эфиров и альдегидов из метанола и синтез-газа.

**Научная новизна работы**

**1.** Установлено влияние отдельных компонентов нанесённых катализаторов на основе у-А1203, на реакции конверсии метанола в отношении образования диметило-вого 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

**3**

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.

2. Установлено влияние состава восстановительной реакционной среды - мета­нол, водород, монооксид углерода, на активность и селективность нанесённых ката­лизаторов:

- восстановление оксидного катализатора при относительно низких температу­  
рах (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 парци­  
ального давления водорода приводит подавлению маршрутов образования метилфор­  
миата 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.
2. Предложены подходы к организации технологического процесса получения метилформиата и формальдегида на основе метанола и синтез-газа, включающего этапы синтеза и разделения целевых продуктов.

**Достоверность результатов** основывается на применении апробированных методов исследования, воспроизводимостью данных в пределах заданной точности анализа и отсутствием противоречий с современными представлениями теории гете-рогенно-каталитических процессов.

**Личный вклад автора** состоит в постановке и проведении эксперимента, об­работке литературных и экспериментальных данных, написании в соавторстве науч­ных статей.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки специалисту нового века». Иваново, 2006; III Международной конференции «Современные проблемы физической химии», Донецк, 2007; XXI Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «UCChT-2007», Москва, 2007; Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», Плёс, 2008; VIII Международной конференции "Механизмы каталитических реакций", Новосибирск, 2009.

**4**

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ из них 5 статей в научных изданиях (из них 3 в журналах, рекомендованных ВАК РФ) и 3 те­зиса докладов на научно-технических конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы из 148 наименований и приложения. Ра­бота изложена на 123 страницах, содержит 38 рисунков и 6 таблиц.

**Содержание работы**

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** приводится обзор научной литературы, в котором рассматри­ваются вопросы выбора типа изучаемых катализаторов, способа их приготовления, выбор носителя, модифицирующих добавок. Рассмотрены механизмы каталитических превращений метанола и способы технологической реализации процессов получения формальдегида, диметилового эфира и метилформиата. В настоящей работе в качест­ве катализаторов конверсии метанола выбраны нанесённые системы на основе у-А1203, так как они обладают рядом преимуществ в технологии приготовления и воз­можностью широкого варьирования количества и соотношения компонентов. Актив­ный оксид алюминия широко применяется для приготовления катализаторов, являет­ся достаточно прочным, пористым материалом, устойчивым в реакционных средах. В качестве нанесённых компонентов использовали оксидные соединения переходных и щелочных металлов, которые традиционно применяются в катализаторах переработки синтез-газа и выполняют определённые функции в каталитических реакциях:

- медь широко применяется, как катализатор синтеза и окисления кислородсо­  
держащих углеводородов;

- молибденсодержащие системы известны, как катализаторы парциального  
окисления метанола до формальдегида;

* оксид калия используется для изменения кислотно-основных свойств поверх­ности носителя и регулирования, таким образом, соотношения функций кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа;
* соединения цинка и марганца используются в качестве структурных модифи­каторов для увеличения термостабильности катализаторов;
* никелевые и кобальтовые системы известны как катализаторы гидрирования оксидов углерода с целью получения парафиновых углеводородов.

**Во второй главе** представлены методики проведения экспериментов и расчета основных характеристик для оценки активности, удельной поверхности отдельных компонентов катализаторов, а также изучения поверхностных соединений методами инфракрасной спектроскопии **(ИКС).**

**В третьей главе** описывается метод приготовления, состав модельных катали­заторов, а также их основные характеристики. Катализаторы готовили путем пропит-

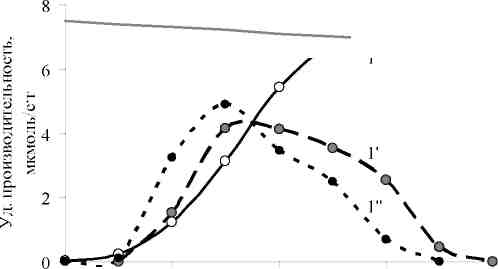
5

ки носителя водными растворами аммиачных, карбонатных и ацетатных солей меди, молибдена, цинка, кобальта, никеля, марганца, лития, натрия, калия. Многокомпо­нентные образцы готовили путём совместного или последовательного нанесения компонентов с последующей термообработкой катализатора.

**В четвёртой главе** приводятся результаты экспериментов, по изучению актив­ности модельных образцов. Каталитическая активность модельных образцов опреде­лялась в реакции разложения метанола, которую проводили на микрокаталитической установке в проточном режиме на фракции катализатора 0.15-0.25 мм. Исходную га­зовую смесь получали путем насыщения аргона (или смеси аргона с СО и Н2) метано­лом в сатураторе при 0 °С. Объёмную скорость регулировали изменением навески ка­тализатора, загруженного в реактор. В продуктах реакции с помощью катарометра и ионизационно-пламенного детектора регистрировались следующие вещества: диме-тиловый эфир (ДМЭ), метилформиат (МФ), метан, водород, воду, моно- и диоксид углерода. Концентрацию формальдегида (ФД) определяли фотоколориметрическим методом. Для определения площади поверхности медного компонента использовали метод селективного окисления закисью азота предварительно восстановленного ката­лизатора. С целью изучения химизма отдельных стадий каталитических превращений были произведены исследования с использованием методов ИК-спектроскопии по­верхностных соединений.

На чистом оксиде алюминия протекает реакция дегидратации метанола с обра­зованием диметилового эфира (уравн.1). Снижение удельной производительности ок­сида алюминия по ДМЭ при температурах выше 250 °С обусловлено приближением состава реакционной смеси к равновесному.

2СН3ОН => СНзОСНз + Н20 (1)

Нанесение на носитель оксидных соединений меди (катализаторы СиО/А12Оз) увеличивает степень разложения метанола (рис.1), и существенно изменяется и селек­тивность процесса. При разложении метанола, наряду с диметиловым эфиром, на­блюдается образование более лёгких

і" ^ *~У* ° о газов (СО, С02, Н2) и метана (рис.2).

200 250 300

Температура реакции, °С

Рис.1 Производительность катализаторов по ДМЭ: 1 - А1203; Г - СиО/А12Оз (Си - 4.9 %); 1" - СиО/А1203 (Си - 8.9 %); Г" - равно-весн.

150

350

При концентрации меди в катализа­торе более 5 мас.%, начинает образо­вываться МФ, в количестве ~ на по­рядок меньшем по сравнению с ДМЭ. Соотношение концентраций лёгких газов в реакционной газовой смеси также связано маршрутом па­ровой конверсии монооксида углеро­да (уравн.2), состояние равновесия по которому достигается при темпе­ратуре более 300 °С.

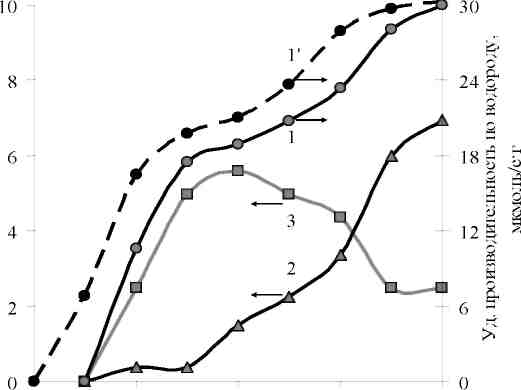
6

CO + Н20 => Н2 + С02 (2)

Зависимость производительности катализатора по метилформиату от темпера­туры реакции носит экстремальный характер, несмотря на то, что реакция является эндотермической. Это обусловлено его разложением до монооксида углерода и водо­рода при температурах выше 200 °С (уравн.З):

СНзОСНО => 2Н2 + 2СО (3) С увеличением содержания меди в катализаторе наблюдается рост удельной производительности по ДМЭ и МФ при относительно небольших температурах (150н-240 °С), что можно объяснить участием медного компонента, наряду с оксидом алюминия, в реакции образования конечного продукта. При температурах выше 250 °С концентрация ДМЭ уменьшается, а на выходе из слоя катализатора увеличи­вается концентрация метана.

Применение аммиачно-карбонатных растворов в процессе получения медьсо­держащих катализаторов позволяет достичь большей дисперсности медного компо­нента, чем при использовании ацетатных солей (в катализаторах СиО/А12Оз, Си ~ 7 мас.%, 2.3 и 0.8 м /гкт соответственно). Промотирование медьсодержащих катализа­торов небольшими количествами калия (~0.5 мас.%) практически не изменяет пло­щадь медного компонента, увеличение содержания промотора до 2.5% (~9% Си) уменьшает площадь в три раза (с 4.5 до 1.5 м /гкт).



Нанесение небольших количеств калия (~1 мас.%), совместно с медным компо­нентом, на поверхность активного оксида алюминия приводит к существенному уве­личению производительности катализатора по МФ, а в продуктах реакции наблюда­ется образование небольших количеств формальдегида (~ на порядок меншье, чем метилформиата). При более высоком содержании калия снижается выход метилфор-миата и диметилового эфира. Дезактивирующее влияние калия на активность катали­затора по маршруту образования ДМЭ существенно уменьшается, при его совмест­ном присутствии с оксидом меди, по сравнению с более простой системой К20/А1203.

о ш

о

**£**

150

250 300

Рис.2 Производительность катализаторов

СиО/А12Оз (1,2,3 - Си 4.9 %; Г - Си 8.9 %) по Н2(1,1'),СО(2),С02(3)

200

350

Выдержка медьсодержащих катализаторов, приготовленных из карбонатных солей, в реакционной среде при температуре -300 °С при­водит к существенному уменьшению дисперсности активного компонента (с 2.3 до 1.0 м /гкт) при этом резко снижается концентрация метана на выходе из реактора. Поверхность об­разцов, приготовленных из ацетат­ных растворов в тех же условиях,



практически не изменяется.

В экспериментах с измене­нием загрузки катализатора с уве­личением его объёма при высоких температурах количество целевых веществ (ДМЭ и МФ) уменьшается (рис.3) и увеличивается количество продуктов разложения (метан, кри­вые 3 и 3'), а так же СО, С02 и Н2. В серии модельных образцов типа СиО/А12Оз производительность ка­тализаторов по метану, отнесённая

175

275

325

225

Температура реакции, °С

Рис.3 Интегральная селективность катализатора СиО К20/А1203 по МФ (1), ДМЕ (2) и СН4 (3); об.скорость, ч"1: 1,2,3 - 3.7104; 1',2',3' - 1.5-105

к площади медного компонента, остаётся практически неизменной. Очевидно, с уве­личением времени контакта при температурах более 250 °С диметиловый эфир разла­гается с образованием метана на медной поверхности катализатора (уравн.4):

СНзОСНз => СО + 2Н2 + СН4 (4)

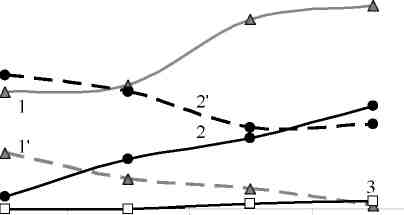
Катализаторы на основе оксида молибдена, также как и медьсодержащие, ак­тивны в реакции разложения диметилового эфира до метана при относительно высо­ких температурах. Однако, образование формальдегида происходит в более широком диапазоне температур, чем на медь-калиевых образцах, причем с повышением темпе­ратуры производительность по ФД растет, а метилформиат не регистрируется во всем исследованном температурном интервале.

Увеличение времени контакта газовой смеси с катализатором позволяет повы­сить производительность по формальдегиду, однако только при относительно не­больших температурах (до 250 °С), при этом также растёт и производительность по диметиловому эфиру. При более высоких температурах увеличивается скорость реак-

ции по маршрутам разложения диме-

30%

п а а- ^ "^ 3' тилового эфира и формальдегида, а с



20%

ростом времени контакта снижается селективность по данным веществам и увеличивается концентрация метана на выходе из реактора (рис.4).

10%

0%

0,01

0,03

0,05

0,07

Среднее время контакта, с

Рис.4 Интегральная селективность катализатора МоОз К20/А1203 по ФД (1), ДМЭ (2) и СН4 (3); температура реакции: 1,2 - 200 °С ; 3-250 °С: 1\2',3'-350°С

Таким образом, изменяя соот­ношение оксидов меди и калия, спо­соба их нанесения, и условия прове­дения реакции можно достичь доста­точно высокой активности и селек­тивности относительно образования метилформиата. Использование мо-либденсодержащих катализаторов

**8**

позволяет получать формальдегид в широком температурном диапазоне. Максималь-ная производительность по МФ была достигнута при объёмной скорости ~5" 10 ч" в температурном диапазоне 200 - 250 °С на катализаторе CuO-K20/Al203 (Cu-6.4%; К-0.4 мас.%), а по формальдегиду на Мо03-К20/А1203 (Мо-8.8%; К-2.0 мас.%).

С целью изучения влияния компонентов синтез-газа на селективность и актив­ность модельных образцов в процессе конверсии метанола были проведены экспери­менты, где часть газа-носителя заменяли на водород или монооксид углерода и дан­ную смесь (далее обозначается как CH3OH/(Ar+CO,H2)) подавалась на катализатор.

Нанесение оксида цинка снижает активность оксида алюминия в отношении дегидратации метанола, причем этот эффект становится заметнее с увеличением кон­центрации цинка. В образце CuOZnO/Al203 суммарное содержание меди и цинка со­ставляет ~16 мас.% - данного количества нанесенных оксидов достаточно, чтобы су­щественно понизить дегидратирующую активность оксида алюминия. Однако, в от­личие от катализатора ZnO/Al203, при восстановлении медьсодержащей системы (в газовой смеси СН3ОН/Аг) при температуре 225 °С начинают проявляться каталитиче­ские свойства в отношении реакции образования диметилового эфира и метилфор­миата. Катализатор выходит на стационарный режим после выдержки его в реакци­онной среде ~ тридцати минут. При дальнейшем повышении температуры производи­тельность катализатора по диметиловому эфиру растет, а по метилформиату снижает­ся, появляется метан, количество которого увеличивается с ростом температуры. Следует заметить, что при выдержке катализатора в температурном интервале 225-275 °С, при небольшом изменении степени восстановленности медного компонента (при постоянной температуре), концентрации образующихся диметилового эфира и метилформиата изменяются антибатно. Этот факт легко объясняется с позиций про­текания параллельных маршрутов, имеющих общие стадии, например образование поверхностных метокси-групп. В данном диапазоне температур, с увеличением сте­пени восстановленности, в продуктах реакции растет доля метилформиата. Заметная

активность медь-цинковых катализа-

О

**о** m

О

**о**

**О О**

О **о**

**О** ш

О

торов в среде с повышенным содер­жанием монооксида углерода начи­нает проявляться уже при 200 °С.

В реакционной смеси с повы­шенной концентрацией водорода общая скорость переработки метано­ла существенно ниже на образцах с различным содержания меди, т. е. в присутствии водорода подавляются некоторые маршруты конверсии ме-

**о**

m

D^D

**<N**

я

о

и

я о

я

**л«**

**^w^**

**D^°**

4:00

1:00

1:30

3:30

2:00 2:30 3:00

Время эксперимента (чч:мм)

Рис.5 Развитие активности катализатора

СиО-2пО/А1203поДМЭ(1),МФ(2)иСН4(3) танола> скорость которых определя при восстановлении в среде СНзОН/(Аг+СО) ется медным компонентом катализа

9

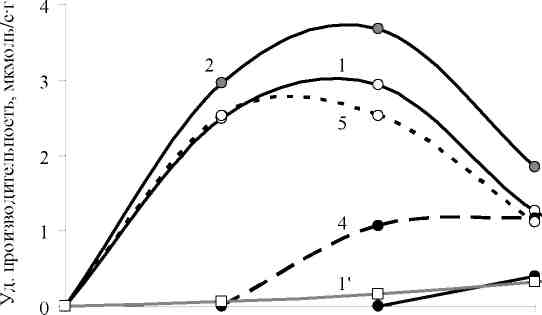
тора. Прежде всего, это касается реакции образования метилформиата. Поскольку во­дород является продуктом дегидрирования метанола, он снижает как равновесную концентрацию метилформиата, так и скорость химической реакции вдали от равнове­сия. Степень этого влияния зависит от механизма каталитической реакции, т.к. реак­ция дегидратации достаточно сложный многоступенчатый процесс, где происходит постепенное отщепление атомов водорода от молекулы метанола и последующее взаимодействие кислородосодержащих группировок (метокси- и формильных). По­вышение содержания водорода в реакционной среде приводит к большей концентра­ции активного водорода на поверхности катализатора, что, с одной стороны, может затруднить глубокое дегидрирование адсорбированного метанола, а с другой, препят­ствовать взаимодействию поверхностных частиц, образующих метилформиат. В то же время, количество образующегося диметилового эфира в среде с большей концен­трацией водорода увеличивается при высоких температурах реакции, что, вероятно, обуславливается снижением интенсивности маршрута разложения диметилового эфира за счет повышения концентрации одного из его продуктов (уравн.4).

Повышение в реакционной смеси концентрации монооксида углерода заметно влияет на выход метилформиата при низких температурах реакции. Особенно замет­но последний эффект проявляется на образцах, промотированных оксидом калия, при этом также существенно расширяется температурный диапазон образования метил­формиата. Степень окисления атома углерода увеличивается в ряду поверхностных частиц: метокси (СН30-), формильные (СН20-) и формиатные (СНОО-). Метокси группировки участвуют в образовании диметилового эфира и метилформиата. Через формиатные происходит образование лёгких газов по маршруту паровой конверсии монооксида углерода (уравн.2). Образование молекул с альдегидной группой (МФ и ФД) происходит с участием формильных частиц, концентрация которых находится в определённом соотношении с формиатными. Монооксид углерода в данной системе является участником химической реакции, так как он взаимодействует с поверхност­ными гидроксильными группами и образует формиатные частицы, что было под­тверждено методами ИК-спектроскопии.

При совместном присутствии СО и Н2 также наблюдается увеличение концен­трации МФ, хотя и в меньшей степени. Выход диметилового эфира при данном со­ставе реакционной смеси получается повышенным в области относительно высоких температур, т.е. там, где происходит разложение эфира (уравн.З). Общая же степень переработки метанола при таком составе газовой смеси получается более низкой (рис.2). Для реализации данного механизма реакции необходима достаточно сложная конфигурация активного центра, который содержит высокодисперсные кристаллиты металлической меди и невосстанавливающегося в данных условиях более основного оксида (К20, ZnO).

Модифицирование оксида алюминия оксидом марганца (МпО/А12Оз) позволяет избежать глубокой переработки метанола в диметиловый эфир. Диметиловый эфир

10



200 225 250 275

Температура реакции, °С

Рис.6 Производительность катализатора

CuOCoO/MnO/Al203 по МФ (1,2,3,4,5) и ДМЭ (Г); исходная газовая смесь: 1,Г,5 - СНзОН/Аг; 2 - СН3ОН/(Аг+СО); 3 - СН3ОН/(Аг+Н2); 4 - СН3ОН/(Аг+СО+Н2)

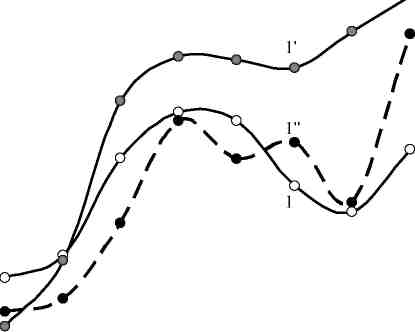
образуется также на медном и ко­бальтовом составляющих катализа­тора, но в значительно меньших ко­личествах. Образование метилфор-миата на образцах, содержащих только кобальт, не происходит, а на катализаторах с достаточно большим содержанием меди он получается с приемлемым выходом в температур­ном интервале от 200 до 300 °С (рис.6). На образцах, где метилфор-миат не образуется, степень разло­жения метанола в атмосфере водоро­да изменяется незначительно. По­вышение парциального давления монооксида углерода приводит к увеличению про­изводительности катализаторов по метилформиату и диметиловому эфиру. Этот факт можно объяснить либо снижением скорости их разложения, т.к. СО является продук­том в данных маршрутах, либо гидрированием монооксида углерода с образованием кислородсодержащих частиц, способных участвовать в синтезе метилформиата.

В процессе разложения метанола на кобальт- и никельсодержащих катализато­рах также происходит образование метана и этана, но в существенно меньших коли­чествах, по сравнению с эфирами. На образцах с повышенным содержанием меди ме­тан получается по маршруту разложения диметилового эфира (уравн.4), а на катали­заторах с меньшим содержанием меди основным источником метана и этана является реакция гидрирования монооксида углерода. В режиме синтеза (исходная газовая смесь: Н2 - 66, СО - 27, С02 - 7 об.%,) на данных катализаторах получается ряд пара­финовых углеводородов Сі 8, а ткаже небольших количеств диметилового эфира, ме­тилформиата и метанола. При большом соотношении меди к кобальту резко умень­шается доля углеводородов Сд-8, что можно объяснить уменьшением размеров кри­сталлитов кобальта и соответственно, уменьшением числа близкорасположенных ак­тивных центров на их поверхности, обеспечивающих полимеризацию углеводород­ных фрагментов.

Повышение парциального давления монооксида углерода (до 50 %) увеличива­ет выход формальдегида при конверсии метанола на молибденсодержащих катализа­торах, промотированных оксидами щелочных металлов (лития, натрия, калия), осо­бенно при высоких температурах. Наличие водорода в исходной газовой смеси сни­жает производительность данных образцов по ФД. Использование смеси, модели­рующий состав синтез-газа на выходе из слоя катализатора синтеза метанола (~4.5 % СН3ОН в смеси СО с Н2 в соотношении 1:1) практически не изменяет производитель­ность катализатора относительно формальдегида. Повышенная концентрация водоро-

11

1,0



0,8 -

0,6

0,4 -

к ч о вз

**К**

о

с ч

**>>**

0,2

да и монооксида углерода не сни­жает производительности молиб-денсодержащего катализатора по ФД, поэтому возможно получение формальдегида непосредственно из синтез-газа в одном реакторе на смеси катализаторов, где метанол является промежуточным вещест­вом.

0,0

150

200

250

300

350

Температура реакции, °С

Рис.7 Производительность катализатора

M0O3K2O/AI2O3 по ФД; исходные газовые

смеси: 1 - СН3ОН/(Аг+Н2);

Г- СНзОН/(Аг+СО); 1" - СН3ОН/(СО+Н2)

Таким образом, увеличение парциального давления монооксида углерода повышает селективность и выход продуктов конверсии мета­нола с альдегидной группой (ме-тилформиат и формальдегид), осо-оенно заметно данный эффект проявляется на катализаторах промотированных ще­лочными металлами (Li, Na, К). Повышенное содержание водорода в исходной газо­вой смеси приводит к подавлению маршрута образования МФ, а производительность по формальдегиду изменяется незначительно.

По результатам исследования различных модельных образцов подобраны со­ставы катализаторов для синтеза метилформиата и формальдегида, а также условия проведения процесса, при которых достигается относительно высокая производи­тельность и интегральная селективность по целевым продуктам (таблица).

Наибольшая производительность по метилформиату была достигнута на медь-калиевом катализаторе при объёмной скорости ~5-10 и температуре 200 °С. При этом достигнута достаточно высокая интегральная селективность и степень разложения метанола. Наилучшую производительность по формальдегиду показали молибденсо-держащие образцы, промотированные соединениями калия. Проведение процесса конверсии метанола до формальдегида в смеси водорода с монооксидом углерода да­же при полном отсутствии инертного газа существенно не изменяет производитель­ность реактора.

**В пятой главе** на основе проведенных исследований по выбору состава и усло­вий приготовления модифицирующих композиций предложена гибкая технологиче­ская схема производства катализаторов для получения метилформиата и формальде­гида, которую возможно реализовать на базе серийного оборудования. В качестве но­сителей используют у-А1203, при этом операции модифицирования поверхности но­сителей проводятся как этапы пропитки, сушки и прокаливания катализатора. Пред­ложенная схема предусматривает очистку отходящих газов с целью повторного ис­пользования аммиака и диоксида углерода (получение про питочных растворов).

**12**

Таблица Активность модельные катализаторов для получения метилформиата и формальдегида

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип катализатора, состав, мас.% | Объёмная скорость, ч"1 | Исходная газовая смесь | Температура реакции, °С | Ст. разл. метанола, % | Производительность реактора, х10" мкмоль/с | | | Интегр. Селект.,  **%** |
| МФ | дмэ | ФД | МФ |
| CuOZnO/Al203 Cu-9; Zn-6,7 | 104 | СН3ОН/(Аг+СО(10%)) | 200 | 21 | 62 | 9 | **-** | 68.4 |
| CuOK20/ A1203 Cu-6.4; K-0.4 | 104 | СН3ОН/Аг | 200 | 33 | 58 | 2 | 1.28 | 40.6 |
| 225 | 62 | 101 | 24 | 1.50 | 37.6 |
| СН3ОН/(Аг+СО(10%)) | 200 | 21 | 28 | 3 | 0.57 | 30.4 |
| 225 | 57 | 105 | 42 | 0.71 | 42.8 |
| 5-Ю3 | СН3ОН/Аг | 200 | 58 | 128 | 18 | **-** | 51.0 |
|  | | | | | | | | ФД |
| Mo03-K20 /A1203 Mo - 8,8;K - 2,0 | 5-Ю3 | СН3ОН/(Аг+СО(10%)) | 225 | 8 | **-** | 24 | 20 | 50.4 |
| 104 | СН3ОН/(Н2+СО(1:1)) | 250 | 13 | **-** | 24 | 13 | 42.3 |

**В шестой главе** обсуждается построение принципиальной технологической схемы получения продуктов конверсии метанола. Для получения метилформиата не­посредственно из синтез-газа через стадию образования метанола желательно под­держивать содержание водорода на низком уровне. Такое соотношение газов можно достичь, включив в схему реактор для обратной паровой конверсии монооксида угле­рода, либо вводя СО непосредственно перед слоем катализатора синтеза МФ. Кон­центрация формальдегида в процессе его получения конверсией метанола без участия молекулярного кислорода практически не зависит от концентрации СО и Н2, поэтому нет необходимости тонкого регулирования состава синтез-газа. Соотношение данных компонентов будет определяться условиями проведения синтеза метанола. Низкотем­пературный синтез метанола производят при 200-280 °С, а максимальная производи­тельность модельных образцов достигается в диапазоне 200-250 °С, поэтому нет принципиальных ограничений по температурному диапазону активности катализато­ров для проведения процесса синтеза формальдегида или метилформиата в одном ре­акторе непосредственно из синтез-газа через стадию образования метанола.

Выделение продуктов из конвертированного газа возможно путём их конден­сации при охлаждении конвертированного газа. Разделение полученного раствора ме­тилформиата, формальдегида и диметилового эфира в метаноле и воде принципиаль­но можно осуществить методами ректификации, так как температуры кипения ком­понентов существенно различаются.

**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-А1203 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 СиО-К20/А1203, а по формальдегиду  
наМо03К20/А1203.

14

3. Состав пропитывающих растворов и последовательность нанесения компо­  
нентов 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 метил-формиата 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.

4. 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 метил-формиату и формальдегиду за счёт его участия в процессе образования промежуточ­ных частиц, участвующих в формировании данных веществ.

1. Предложена технологическая схема производства нанесённых медь- и мо-либденсодержащих катализаторов на основе аммиачно-карбонатных растворов с ре­циклом аммиака и диоксида углерода.
2. Предложены подходы к организации технологического процесса получения метилформиата и формальдегида из синтез-газа с использованием принципов би­функционального катализа на базе действующего оборудования производства мета­нола.

15

**Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

1. А.А. Сенников, Е.С. Дмитриева Бифункциональный катализ в процессе конверсии метанола на нанесённых катализаторах// Тезисы докладов VI Региональной студенче­ской научной конференции «Фундаментальные науки специалисту нового века». Ива­ново, - 2006, - С. 163
2. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов Сопряжённые реакции в процессе переработки син­тез-газа на нанесённых медьсодержащих катализаторах// Тезисы докладов III Между­народной конференции «Современные проблемы физической химии», Донецк, - 2007,

- С. 44-45

1. А.А.Сенников, Л.Н. Морозов, В.Е. Потемкина Изменение селективности катализа­торов СиО/А12Оз в процессе конверсии метанола при модифицировании поверхности оксида алюминия калием// Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2007, -Т.50,№10,-С.129-132
2. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, Ю.Н. Куприянова Регулирование селективности процесса переработки синтез-газа методом гетерогенного модифицирования мета-нольного катализатора// Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. Т.21. №9(77) -М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2007. С.92-95
3. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, Д.В. Ляхин Влияние состава восстановительной сре­ды на процесс конверсии метанола на нанесённых медьсодержащих катализаторах // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2008, - Т.51, №9. - С.129-132
4. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, В.А. Матышак Поверхностные соединения при раз­ложении метанола на медь-кобальтовых нанесённых катализаторах // труды всерос­сийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», Иваново,

- 2008, - С.49-52

1. L.N. Morozov, А.А. Sennikov Formation of Oxygen-Containing Products from Methanol on the Supported Catalysts with Heterogeneous Structure of Active Surface *II* Proceeding VIII International Conference «Mechanism of Catalytic Reactions», Novosibirsk, - 2009, -V.II, - P.79
2. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, Я.В. Шкарина Образование формальдегида при раз­ложении метанола на нанесенных медьсодержащих катализаторах // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2009, - Т.52, №7, - С. 129-131

16