

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, диметиловый эфир, метилформиат и т.д.).

В настоящее время основным промышленным способом получения метилформиата 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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.

2. 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 °C) 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.

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 гетерогенно-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.

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 γ - Al_2O_3 , 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 кислородсодержащих 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.

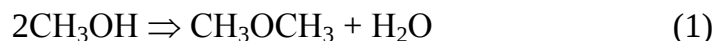
Во второй главе представлены методики проведения экспериментов и расчета основных характеристик для оценки активности, удельной поверхности отдельных компонентов катализаторов, а также изучения поверхностных соединений методами инфракрасной спектроскопии (ИКС).

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

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 CO и H₂) 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: диметиловый 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.



Нанесение на носитель оксидных соединений меди (катализаторы CuO/Al₂O₃) увеличивает степень разложения метанола (рис.1), и существенно изменяется и селективность процесса. При разложении метанола, наряду с диметиловым эфиром, наблюдается образование более лёгких газов (CO, CO₂, H₂) и метана (рис.2).

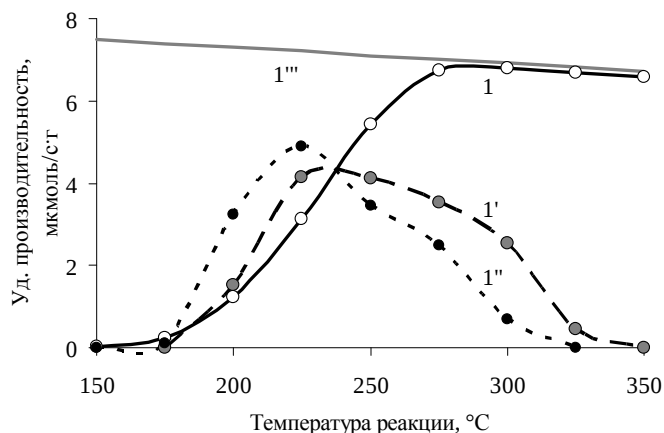
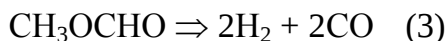


Рис.1 Производительность катализаторов по ДМЭ: 1 – Al₂O₃; 1' – CuO/Al₂O₃ (Cu – 4.9 %); 1'' – CuO/Al₂O₃ (Cu – 8.9 %); 1''' – равновесн.

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.



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.3):



С увеличением содержания меди в катализаторе наблюдается рост удельной производительности по ДМЭ и МФ при относительно небольших температурах (150÷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 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu} \sim 7$ мас.%, 2.3 и 0.8 м²/г_{кт} соответственно). Промотирование медьсодержащих катализаторов небольшими количествами калия (~0.5 мас.%) практически не изменяет площадь медного компонента, увеличение содержания промотора до 2.5% (~9% Cu) уменьшает площадь в три раза (с 4.5 до 1.5 м²/г_{кт}).

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 меньше, чем метилформиата). При более высоком содержании калия снижается выход метилформиата 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 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

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 м²/г_{кт}) при этом резко снижается концентрация метана на выходе из реактора. Поверхность образцов, приготовленных из ацетатных растворов в тех же условиях,

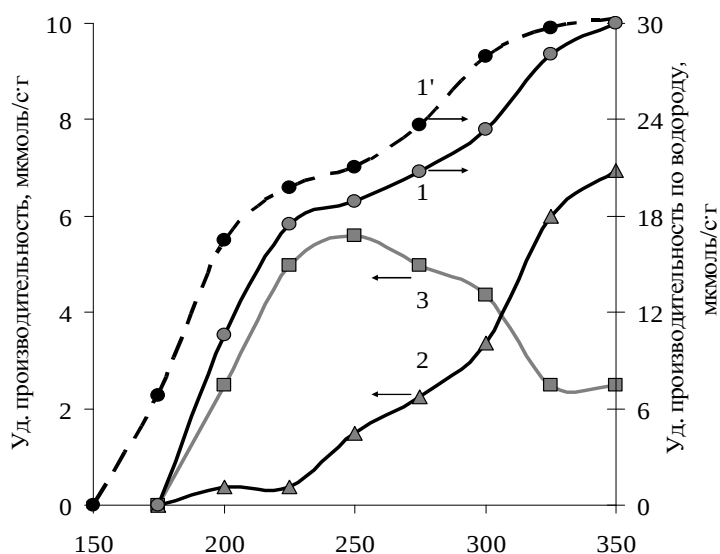


Рис.2 Производительность катализаторов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,2,3 – Cu 4.9 %; 1' – Cu 8.9 %) по H_2 (1,1'), CO (2), CO_2 (3)

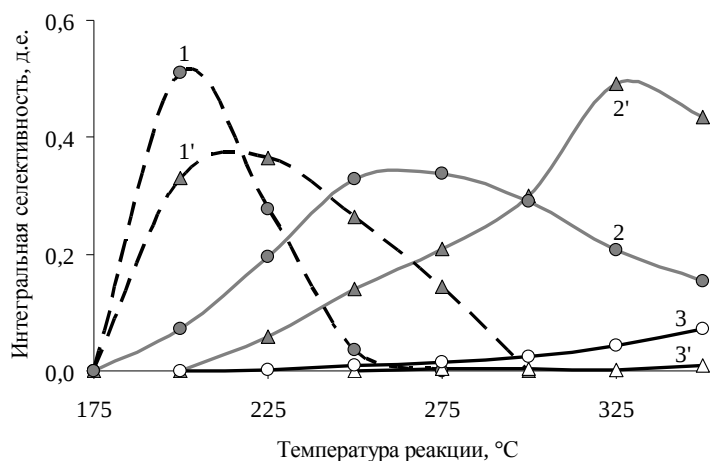
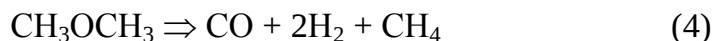


Рис.3 Интегральная селективность катализатора $\text{CuO} \cdot \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ по МФ (1), ДМЭ (2) и CH_4 (3); об.скорость, ч^{-1} : 1,2,3 - $3.7 \cdot 10^4$; 1',2',3' - $1.5 \cdot 10^5$

к площади медного компонента, остаётся практически неизменной. Очевидно, с увеличением времени контакта при температурах более 250°C диметиловый эфир разлагается с образованием метана на медной поверхности катализатора (уравн.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 растёт, 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°C), при этом также растёт и производительность по диметиловому эфиру. При более высоких температурах увеличивается скорость реакции

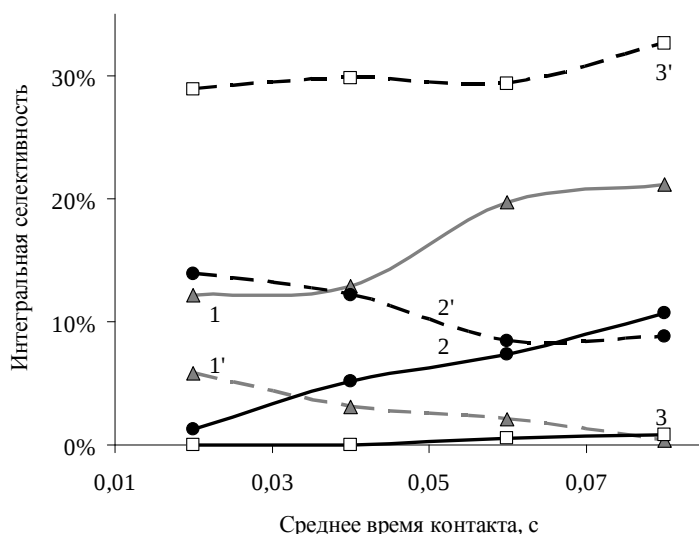


Рис.4 Интегральная селективность катализатора $\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ по ФД (1), ДМЭ (2) и CH_4 (3); температура реакции: 1,2 – 200°C ; 3 – 250°C ; 1',2',3' – 350°C

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 CO , CO_2 и H_2 . В серии модельных образцов типа $\text{CuO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ производительность катализаторов по метану, отнесённая

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

по маршрутам разложения диметилового эфира и формальдегида, а с ростом времени контакта снижается селективность по данным веществам и увеличивается концентрация метана на выходе из реактора (рис.4). 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 молибденсодержащих катализаторов

позволяет получать формальдегид в широком температурном диапазоне. Максимальная производительность по МФ была достигнута при объёмной скорости $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ в температурном диапазоне 200 – 250 °С на катализаторе $\text{CuO} \cdot \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu-6.4%; K-0.4 мас.%), а по формальдегиду на $\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mo-8.8%; K-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 $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}+\text{CO}, \text{H}_2)$) 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 $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, при восстановлении медьсодержащей системы (в газовой смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$) 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 $\sim$ 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

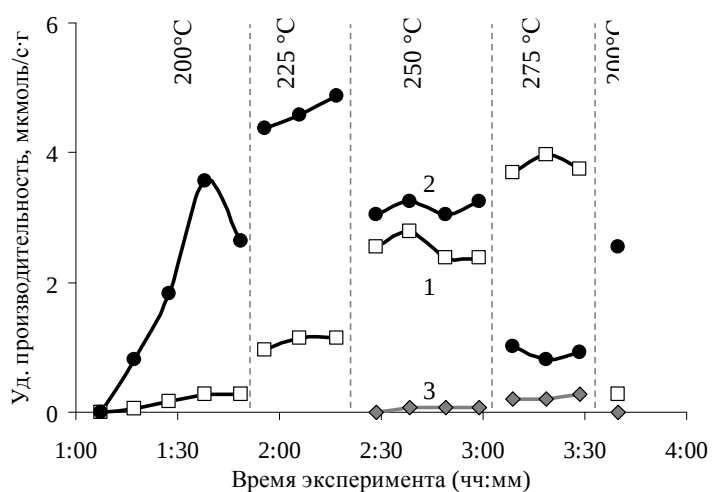


Рис.5 Развитие активности катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по ДМЭ (1), МФ (2) и CH_4 (3) при восстановлении в среде $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}+\text{CO})$

активность медь-цинковых катализаторов 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 содержанием меди, т. е. в присутствии водорода подавляются некоторые маршруты конверсии метанола, скорость которых определяется медным компонентом катализа-

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 ($\text{CH}_3\text{O}-$), формильные ($\text{CH}_2\text{O}-$) и формиатные ($\text{CHOO}-$). 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 CO и H_2 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.3). 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 (K_2O , ZnO).

Модифицирование оксида алюминия оксидом марганца ($\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) позволяет избежать глубокой переработки метанола в диметиловый эфир. Диметиловый эфир

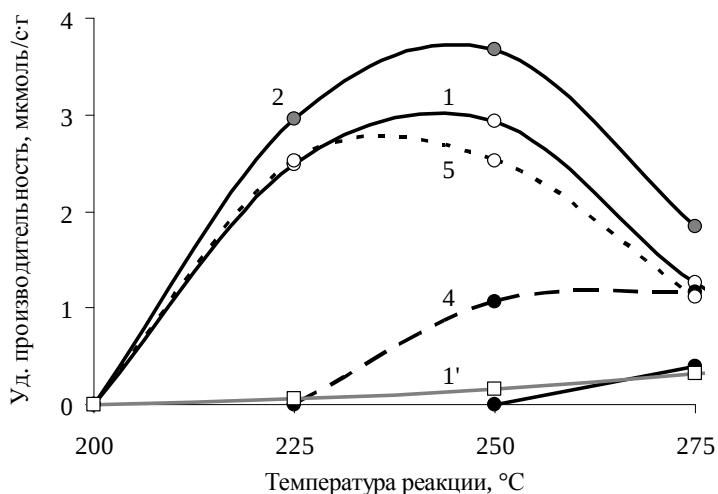


Рис.6 Производительность катализатора $\text{CuO} \cdot \text{CoO} / \text{MnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ по МФ (1,2,3,4,5) и ДМЭ (1'); исходная газовая смесь: 1,1',5 – $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$; 2 – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}+\text{CO})$; 3 – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}+\text{H}_2)$; 4 – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}+\text{CO}+\text{H}_2)$

образуется также на медном и кобальтовом составляющих катализатора, но в значительно меньших количествах. Образование метилформиата 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 °C (рис.6). На образцах, где метилформиат не образуется, степень разложения метанола в атмосфере водорода изменяется незначительно. По-

вышение 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. CO 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: H_2 - 66, CO - 27, CO_2 - 7 об.%,) на данных катализаторах получается ряд парафиновых углеводородов C_{1-8} , а также небольших количеств диметилового эфира, метилформиата и метанола. При большом соотношении меди к кобальту резко уменьшается доля углеводородов C_{4-8} , 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 % CH_3OH в смеси CO с H_2 в соотношении 1:1) практически не изменяет производительность катализатора относительно формальдегида. Повышенная концентрация водоро-

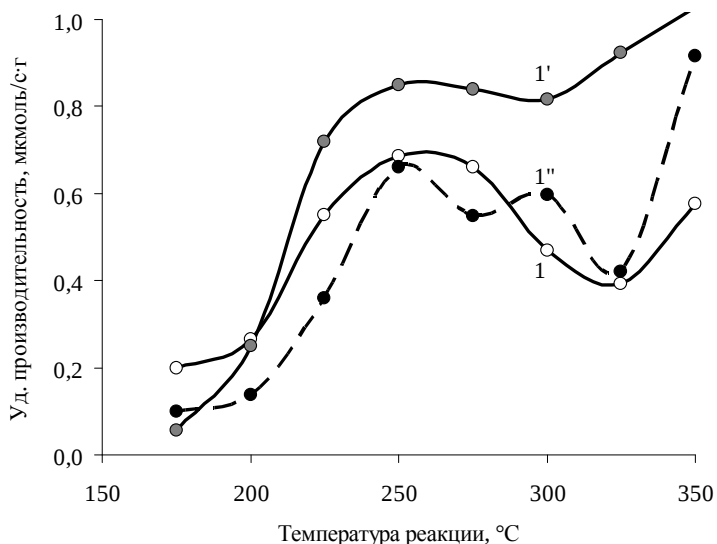


Рис. 7 Производительность катализатора $\text{MoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ по ФД; исходные газовые смеси: 1 – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar} + \text{H}_2)$; 1' – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar} + \text{CO})$; 1'' – $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{CO} + \text{H}_2)$

бенно заметно данный эффект проявляется на катализаторах промотированных щелочными металлами (Li, Na, K). 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 объемной скорости $\sim 5 \cdot 10^3$ и температуре 200 °С. При этом достигнута достаточно высокая интегральная селективность и степень разложения метанола. Наилучшую производительность по формальдегиду показали молибденсодержащие 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 пропиточных растворов).

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

Таким образом, увеличение парциального давления монооксида углерода повышает селективность и выход продуктов конверсии метанола с альдегидной группой (метилформиат и формальдегид), осо-

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, x10 ⁻³ мкмоль/с			Интер. Селект., %
					МФ	ДМЭ	ФД	
CuO·ZnO/Al ₂ O ₃ Cu-9; Zn-6,7	10 ⁴	CH ₃ OH/(Ar+CO(10%))	200	21	62	9	-	68.4
CuO·K ₂ O/ Al ₂ O ₃ Cu-6.4; K-0.4	10 ⁴	CH ₃ OH/Ar	200	33	58	2	1.28	40.6
			225	62	101	24	1.50	37.6
		CH ₃ OH/(Ar+CO(10%))	200	21	28	3	0.57	30.4
	5·10 ³	CH ₃ OH/Ar	225	57	105	42	0.71	42.8
			200	58	128	18	-	51.0
ФД								
MoO ₃ ·K ₂ O /Al ₂ O ₃ Mo – 8,8;K – 2,0	5·10 ³	CH ₃ OH/(Ar+CO(10%))	225	8	-	24	20	50.4
	10 ⁴	CH ₃ OH/(H ₂ +CO(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 H_2 , 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 $\gamma-Al_2O_3$ 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 $\gamma-Al_2O_3$:

- 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 $CuO \cdot K_2O / Al_2O_3$, а по формальдегиду на $MoO_3 \cdot K_2O / Al_2O_3$.

3. 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.

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 °C);

- выдержка медьсодержащих катализаторов в реакционной среде при температурах выше 300 °C 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 процессе образования промежуточных частиц, участвующих в формировании данных веществ.

5. Предложена технологическая схема производства нанесённых медь- и молибденсодержащих катализаторов на основе аммиачно-карбонатных растворов с рециклом аммиака и диоксида углерода.

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

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
3. А.А.Сенников, Л.Н. Морозов, В.Е. Потемкина Изменение селективности катализаторов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе конверсии метанола при модифицировании поверхности оксида алюминия калием// Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2007, - Т.50, №10, - С.129-132
4. А.А. Сенников, Л.Н. Морозов, Ю.Н. Куприянова Регулирование селективности процесса переработки синтез-газа методом гетерогенного модифицирования метанольного катализатора// Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. Т.21. №9(77) –М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2007. С.92-95
5. 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
6. 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
7. L.N. Morozov, A.A. Sennikov Formation of Oxygen-Containing Products from Methanol on the Supported Catalysts with Heterogeneous Structure of Active Surface // Proceeding VIII International Conference «Mechanism of Catalytic Reactions», Novosibirsk, - 2009, - V.II, - P.79
8. 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