

ИЗУЧЕНИЕ СОПРЯЖЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

*В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, **А.М. Илолов, аспирант,
*Н.А. Французова, ассистент, **Р.М. Тальшинский, ведущий научный сотрудник
*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н.Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В реакции прямого дегидрирования метанола обнаружен эффект инициирования основного процесса получения формальдегида перекисью водорода. Предложена гипотеза механизма реакции, предполагающая сопряжение дегидрирования метанола с разложением перекиси водорода, сопровождаемого образованием радикалов $\text{HO}_2^\bullet$.

Изучены кинетические закономерности процесса сопряженного дегидрирования метанола, на основании которых предложена кинетическая модель реакции и рассчитаны кинетические параметры. Обнаружено, что при использовании в качестве индукторов процесса других веществ, таких как этан и этилен, поверхность катализатора сильно коксуется. Показано, что на модельном образце катализатора К-1 при проведении реакции при 820-880°C в присутствии перекиси водорода (1 масс.%) достигается производительность контакта по формальдегиду 5-8 г/(г кат. ч) при селективности процесса до 90-95%.

The initiation effect of the main process in direct ethanol dehydration to formaldehyde with hydrogen peroxide has been discovered. A hypothesis of the reaction mechanism has been proposed suggesting the conjugate dehydration of methanol with disintegration of hydrogen peroxide accompanied by the formation of $\text{HO}_2^\bullet$ radicals.

From the studies of the kinetics of methanol conjugate dehydration process, a kinetic model has been proposed and kinetic parameters calculated. It was discovered that when other substances like ethane, ethylene were used as initiators the catalyst surface coked rapidly. On the K-1 model in the presence of hydrogen peroxide (1% in water solution of the initial methanol) the temperature of the dehydration process reduces by 50-60°C at 50% formaldehyde yield and allows for the reaction to be carried out at a temperature of 820-830°C.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, каталитическое сопряжение, дегидрирование, перекись водорода

Keywords: Methanol, formaldehyde, dehydration, catalytic conjugate, hydrogen peroxide

Формальдегид является важным сырьем для получения многих промышленных продуктов. Области его применения постоянно расширяются. Обычно формальдегид получают окислительным дегидрированием метанола. Недостатком этого метода является образование большого количества воды, что делает процесс получения энергозатратным.

В связи с этим разработка метода получения формальдегида из метанола неокислительным дегидрированием является важной и актуальной. Представляется целесообразным провести процесс неокислительного дегидрирования метанола с получением формальдегида и водорода, который может быть в дальнейшем использован в топливной энергетике, изыскать сопряженные процессы для снижения температуры реакции, изучить кинетические закономерности процесса сопряженного дегидрирования метанола и эффект инициирования основного процесса перекисью водорода.

Кинетический эксперимент и испытание активности были проведены на модельном катализаторе К-1, приготовленном на основе SiO_2 , который, хотя и не обладал достаточно высокой активностью, но был удобен для исследования в связи с его стабильностью. Реакцию

проводили в присутствии азота, используемого в качестве разбавителя.

Каталитическая активность К-1 была изучена с целью дальнейшего сопоставления показателей процесса без инициаторов и с применением сопряженных реакций.

В табл. 1 показано влияние температуры и линейных скоростей подачи потоков азота и метанола при разных загрузках катализатора К-1 на производительность и селективность процесса без применения перекиси водорода. Производительность катализатора К-1 в рассмотренных условиях не превышала 2.12 г/(г кат. ч), а селективность образования формальдегида составляла 42.3%.

Выход формальдегида, селективность процесса и конверсия метанола при 850°C (загрузка катализатора 3 см³) составили, соответственно, 4.16, 17.7 и 23.5%. При 900°C и загрузке катализатора 20 см³ выход формальдегида и селективность процесса его образования повышаются до 21.3 и 42.3%, соответственно.

Высокая энергозатратность процесса обуславливает поиск новых технических решений. В частности, задача может быть решена **индуктированием** основной реакции **перекисью водорода** в присутствии катализатора, обеспечивая тем самым эффект сопряжения [1].

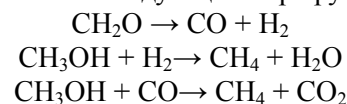
Таблица 1. Влияние температуры и скорости потоков при разных объемах загрузки катализатора К-1 в реактор на показатели дегидрирования метанола.

T, °C	Загрузка катализатора, см ³	Азот, л/мин	Метанол, мл/мин	$\Omega_{\text{CH}_2\text{O}}$, г/(г кат.) ч	Конверсия метанола, %	Выход, %			Селективность процесса по формальдегиду, %
						CH ₂ O	CO	CH ₄	
900	3	0.326	0.35	0.141	35.4	1.8	83.6	~	2.1
850		0.326	0.335	0.320	23.5	4.16	19.34	~	17.7
900	20	1.4	2.8	1.190	45.4	12.6	32.8	~	27.7
900		0.7	2.8	2.020	50.5	21.3	29.2	~	42.3
900		0.7	2.8	1.590	48.0	16.8	31.2	~	35.0
900		1.4	5.6	2.120	40.6	11.2	25.9	3.5	27.7

Стандартный раствор перекиси водорода содержал 70% воды. Поэтому, во избежание влияния второго параметра, при варьировании концентрации перекиси водорода в реакционной зоне содержание воды в водно-метанольном растворе на входе в реактор поддерживалось постоянным. Образующуюся в ходе реакции газовую смесь и жидкий конденсат анализировали хроматографически [2].

Результаты исследования каталитической активности в присутствии различных инициаторов и индукторов приведены в табл. 2. Для определения влияния H₂O в 30% растворе перекиси водорода при варьировании ее концентрации показано воздействие самой воды на показатели

процесса. При введении этилена, несмотря на заметное увеличение выхода формальдегида, через 10 мин накопление кокса приводит к резкому снижению активности, что требует последующей регенерации контакта в токе воздуха при 950°C в течение 3 ч. Введение этана оказалось еще менее эффективным, судя по выходу формальдегида в образующемся газе. Количество кокса на поверхности контакта в отсутствие инициатора, а также при добавлении этана, этилена и воды, оказалось высоким. Побочные реакции, судя по компонентному составу образующихся продуктов, протекают по следующим маршрутам:

Таблица 2. Влияние химического сопряжения при разных температурах: 1 масс.% H₂O₂, молярное отношение на входе метанол – азот 1 : 1, время контакта 1 с, загрузка катализатора 3 см³.

Инициатор или индуктор	700°C		780°C		850°C	
	X, %	S ₁ , %	X, %	S ₁ , %	X, %	S ₁ , %
-	1.0	80.2	3.1	68.3	8.4	55.0
C ₂ H ₆	1.5	83.2	4.3	74.0	8.5	59.3
C ₂ H ₄	2.2	82.5	6.1	72.0	12.7	61.6
H ₂ O ₂	3.0	90.0	12.0	86.0	40.3	70.0
H ₂ O	-	-	3.5	70.4	7.2	58.2

Здесь и далее: X – конверсия метанола, S₁ – селективность по формальдегиду.

С целью выбора чувствительного интервала технологических параметров для проведения кинетического эксперимента предварительно были изучены основные закономерности влияния перекиси водорода на процесс дегидрирования метанола. Опыты проводились при загрузке катализатора 20 см³ в интервале температур 700-950°C. Начальные парциальные давления метанола (C₀) при разбавлении азотом изменяли в интервале 8.6-58.7 кПа. Время контакта составляло $\tau = 0.1$ -4.7 с. При этом нами

установлено, что при высоких степенях превращения метанола в адиабатическом реакторе по высоте слоя катализатора 10 см, загрузке 20 см³, диаметре реактора 16 мм возникает градиент температуры $\Delta T = 20$ -25°C. Поэтому для управления процессом с помощью математической модели необходимо было знать профиль распределения температуры по слою катализатора.

Любая математическая модель, используемая при оптимизации процесса и конструировании реактора, должна включать набор

кинетических уравнений, уравнений материального и теплового балансов. В этой связи нами были детально изучены кинетические закономерности реакции, инициируемой перекисью водорода, и предложена кинетическая модель процесса. Из табл. 3 следует,

что при температуре ниже 820°C конверсия резко снижается. На основании анализа экспериментальных данных, рекомендуемый интервал кинетического исследования установлен при 820-880°C и времени контакта 0.01-0.1 с.

Таблица 3. Кинетический эксперимент (анализ чувствительного интервала индукции). Катализатор К-1 (3 см³).

T, °C	кПа	τ , с	X	%					кПа	w_1	εV
	C ₀			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	C	C ₁		
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	44.1	1.86	1800	1.02
	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	34.4	8.90	4500	1.09
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	46.1	2.40	9000	1.03
820	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	27.9	8.10	3456	1.09
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	21.8	5.30	2484	1.06
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	19.0	0.80	2880	1.01
	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	29.7	12.0	6030	1.12
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	45.1	3.0	12600	1.03
850	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	25.2	9.30	4608	1.08
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	19.5	6.62	3348	1.06
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	18.4	1.40	5040	1.01
	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	25.0	13.78	7740	1.16
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	43.3	4.23	18000	1.04
880	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	21.1	10.99	6048	1.12
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	16.4	8.14	4428	1.09
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	17.6	1.60	7200	1.02
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	24.8	12.02	7920	1.13

1 – формальдегид; 2 – CO; 3 – CH₄; 4 – CO₂; $w = V \cdot (C_0/100) \cdot (\alpha_1/100)$ – скорость образования формальдегида, л/(л·ч) (α_1 – выход формальдегида); $\varepsilon V = (\Delta V + V)/V$ – относительное приращение объема реакционного потока.

Таблица 4. Сопоставительные результаты по влиянию перекиси водорода в области чувствительного температурного и концентрационного интервала варьирования параметров на технологические показатели процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Катализатор К-1 (3 см³).

T, °C	C ₀ кПа	τ , с	Конверсия и селективность, %									
			с перекисью водорода (1 масс.%)					без перекиси водорода				
			X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	X	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
800	50	0.1	10	38.0	5.0	57.0	0	9.6	37.3	1.7	61.0	0
	50	0.1	25	78.0	13.5	3.7	3.8	22.4	75.2	22.3	2.5	0
	50	0.01	5	97.8	2.2	0	0	3.6	94.3	5.7	0	0
820	40	0.1	24	83.5	16.5	0	0	20.7	79.6	20.4	0	0
	30	0.1	23	81.7	18.3	0	0	19.1	76.7	23.3	0	0
	20	0.01	4	97.0	3.0	0	0	3.2	94.2	5.8	0	0
	50	0.1	33.5	82.0	18.0	0	0	29.6	72.6	27.4	0	0
	50	0.01	7	87.0	3.0	5	5	6.2	80.5	11.0	8.5	0
850	40	0.1	32	80.0	20.0	0	0	27.3	72.1	27.9	0	0
	30	0.1	31	79.0	21.0	0	0	27.0	70.5	29.5	0	0
	20	0.01	7	95.5	4.5	0	0	5.8	86.7	13.3	0	0
	50	0.1	43	75.0	24.0	0	1	33.5	64.0	36.0	0	0
	50	0.01	10	88.0	4.5	3.7	3.8	8.8	77.2	20.9	1.9	0
880	40	0.1	42	75.0	23.0	1	1	32.0	63.0	36.2	0.8	0
	30	0.1	41	73.0	27.0	0	0	30.5	61.0	39.0	0	0
	20	0.01	10	95.0	4.6	0	0.4	8.4	83.2	16.8	0	0
900	50	0.1	44	63.0	34.0	1.5	1.5	36.0	59.5	37.7	1.8	1.0

Массив экспериментальных данных был получен первоначально для области низких конверсий на слое катализатора, длиной в 1 см (загрузка 3 см³), а затем были проведены дополнительные эксперименты в области конверсий до 30-50%.

Опыты проводились в предпочтительном чувствительном температурном интервале 800-900°C при времени контакта 0.01-0.1 с. В табл. 4 (основной массив экспериментальных данных) показано влияние 1% H₂O₂ в метаноле при разных температурах.

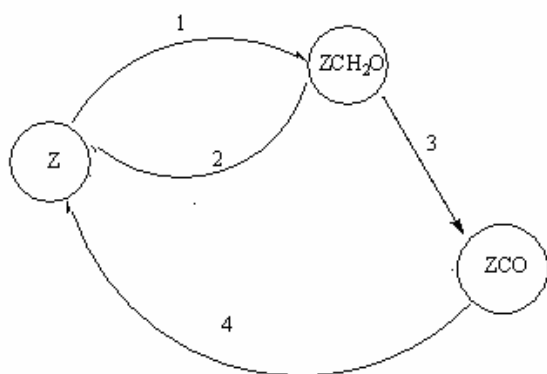
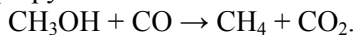


Рис. 1. Граф двухмаршрутный.

Согласно правилу Гориути [3, 4], из стадийной схемы также следует два итоговых стехиометрических маршрута, определяемых разностью чисел стадий и интермедиатов на поверхности катализатора плюс одно условие стационарности, выраженное балансом концентраций поверхностных промежуточных веществ, сумма долей которых равна

$$1(4 - 3 + 1) = 2.$$

При наличии ощутимого количества метана в контактном газе протекает третий маршрут:



В этом случае имеют место дополнительные стадии:

Рассмотрим кинетический стадийный механизм основных превращений в системе:

1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$

Графически [3] этот механизм отображен на рис. 1, из которого разностью числа ребер и независимых ключевых вершин определяются два итоговых цикла: $4 - (3 - 1) = 2$.

В случае образования метана добавляется вершина и два ребра в графе механизма (рис. 2).

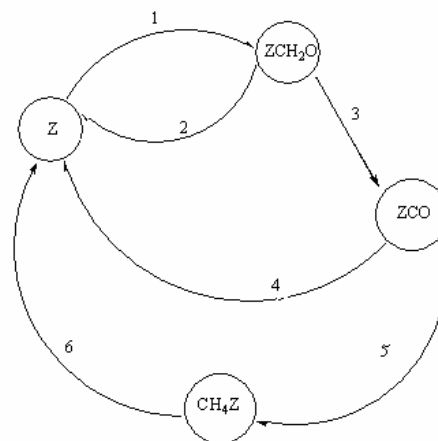
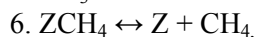


Рис. 2. Трехмаршрутный базисный граф механизма превращения метанола.



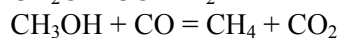
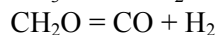
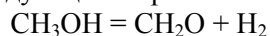
а в графе (см. рис. 2) добавляются два ребра и одна вершина, связанные с протеканием адсорбции на поверхности метана: $6 - (4 - 1) = 3$ цикла графа или 3 соответствующих итоговых стехиометрических маршрута. В стадийной схеме, соответственно, добавляется две стадии и одно промежуточное поверхностное соединение CH₄Z.

Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае с учетом возможного образования метана для наглядного обсуждения кинетики приведена ниже в табл. 5.

Таблица 5. Стадийная схема механизма превращения метанола.

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1	0	0
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$	1	-1	0
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$	0	1	0
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$	0	1	-1
5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO} \rightarrow \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$	0	0	1
6. $\text{ZCH}_4 \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_4$	0	0	1

Стехиометрический базис итоговых (линейно независимых) маршрутов, в соответствии со стадийной схемой, запишется следующим образом:



Решение кинетических уравнений для двухмаршрутной модели при выбранных медленных стадиях приводит к уравнениям типа Ленгмюра [4-6]:

$$w = k^*_1 C / 1 + bC_1 \quad (1)$$

$$w_{\text{co}} = k^*_2 C_1 / 1 + bC_1 \quad (2)$$

где w , w_{co} – скорости превращения метанола и образования монооксида углерода; k^*_1 – кажущиеся константы скорости, представляющие собой комбинацию констант скоростей элементарных стадий стадийной схемы; b – адсорбционный коэффициент формальдегида; C , C_1 – концентрации метанола и формальдегида.

При 900°C обнаружено изменение в величине конверсии за счет усиления вклада побочных маршрутов, протекающих в диффузионной области. С другой стороны, при низких температурах (ниже 800°C) проявляется вклад выхода метана. Поэтому было принято решение изучать кинетику реакции в умеренном диапазоне температур

(800-900°C), при котором вклад деструктивных превращений минимален, а возможность влияния индуктора (H_2O_2) максимальна. Исходя из кинетических данных (при исключении третьего маршрута) при малых степенях заполнения поверхности задача сводится к решению системы кинетических уравнений превращения метанола и образования СО первого порядка по метанолу и формальдегиду:

$$w = k^*_1 C \quad (3)$$

$$w_{\text{co}} = k^*_2 C_1 \quad (4)$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением

$$|w_{\text{CH}_2\text{O}} = w - w_{\text{co}}| = k^*_1 C - k^*_2 C_1 \quad (5)$$

При умеренных степенях заполнения поверхности в общем случае имеем:

$$|w_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{k^*_1 C - k^*_2 C_1}{1 + bC_1}| \quad (6)$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 6, можно заключить, что с увеличением времени контакта в интервале температур 800-900°C проявляются деструктивные превращения формальдегида и исходного метанола, наглядно продемонстрированные в стадийной схеме.

Таблица 6. Кинетический анализ значения адсорбционного фактора в зависимости от температуры.

T, °C	k_2/k_1	S_2 , %	C_1/C
800	1.185	5.0	0.042
		12.5	0.217
820	0.575	16.0	0.278
		20.0	0.348
		18.5	0.348
850	0.531	22.4	0.422
		25.0	0.471
		26.6	0.543
880	0.491	28.3	0.578
		30.4	0.620
900	0.702	34.0	0.485

Решение обратной кинетической задачи поиска констант k_1 и b осуществляли методом минимизации среднеквадратичных отклонений скорости между расчетными и экспериментальными значениями в рассмотренном интервале варьирования параметров, в котором проявляется сопряжение. Для наглядности были также проведены опыты вне этого интервала, где механизм реакции нарушается в силу указанных выше причин.

Для первого маршрута:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль}$$

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Для второго маршрута:

$$E_2 = 141.3 \text{ кДж/моль}$$

$$k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

В промежутке 800-820°C энергия активации в первом маршруте значительно выше: 675.3 кДж/моль. В том же интервале энергетический барьер образования во втором маршруте монооксида углерода также не менее 323 кДж/моль. Однако процесс деструкции формальдегида протекает в этом интервале легче. Кроме того, судя по данным анализа, наблюдается большой выход метана, а катализатор коксуется, несмотря на наличие в реакционной зоне перекиси водорода.

Это свидетельствует об отсутствии образования иницирующих радикалов $\text{HO}_2^\bullet$ при температурах ниже температуры активации молекулы перекиси водорода. В то же время следует отметить, что при температуре выше 880°C энергия активации основного маршрута образования формальдегида составляет 60 кДж/моль. Такое низкое значение вполне очевидно может быть объяснимо переходом реакции в диффузионную область и протеканием при повышенной температуре смешанного гомогенно-гетерогенного цепного механизма. При анализе второго маршрута реакции образования СО также наблюдается энергия активации 260 кДж/моль, в то время как в рабочем интервале $820\text{--}880^\circ\text{C}$ ее значение составляет 141.3 кДж/моль. Фактор соударений во втором маршруте в рабочем интервале исследования кинетических закономерностей составляет $k_{02} = 4.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$, что на два порядка ниже по сравнению с маршрутом образования формальдегида.

Скорость накопления формальдегида равна разности между скоростями его образования и разрушения в ходе последовательного стадийного процесса:

$$w = w_1 - w_2 \quad (7)$$

$$w_1 = k_1 C / (1 + b C_1) \quad (8)$$

$$w_2 = k_2 C_1 / (1 + b C_1) \quad (9)$$

где C и C_1 – стационарные концентрации метанола и формальдегида в реакционной зоне.

Кинетическая модель, представленная в первом приближении указанными маршрутами, подтверждается также и анализом селективности образования формальдегида:

$$S_1 = w / w_1 = 1 - k_2 C_1 / k_1 C = 1 - b^* C_1 / C \quad (10)$$

При решении кинетической задачи $b = 0.053$, а соотношение предэкспоненциальных множителей в маршрутах реакции (см. выше) $k_{02}/k_{01} = 0.021$. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбционный коэффициент, входящий в ленгмюровское выражение скорости, пропорционален соотношению констант второго и первого маршрутов. Расхождение в среднеквадратичных отклонениях в отдельных опытах, как видно из таблицы, не превышает 10–20 отн. %.

Значение эффективного адсорбционного коэффициента удерживания формальдегида на поверхности катализатора, в соответствии с расчетом, составило при усреднении статистических данных во всей области исследованных температур $b = 0.053$. Это значение прямо пропорционально адсорбционному фактору k_2/k_1 , численный контроль которого проведен в соответствии с предложенной нами кинетической моделью.

Как видно из табл. 7, при повышении температуры процесса в пределах от 800 до 900°C при монотонном повышении конверсии метанола селективность и производительность по формальдегиду проходят через максимум, соответственно при 850 и 880°C .

Таблица 7. Влияние температуры на скорость и селективность образования формальдегида: время контакта $\tau = 0.1$ с, начальная концентрация метанола $C_0 = 50$ кПа.

T, °C	w = w ₁ – w ₂ , л/л кат. ч	в присутствии перекиси водорода (1 масс. %)			в отсутствие перекиси водорода		
		X, %	S ₁ , %	Ω, г/г кат. ч	X, %	S ₁ , %	Ω, г/г кат. ч
800	1710	10.0	38.0	3.3	9.6	37.3	3.1
820	3893	25.0	78.1	7.4	22.4	65.2	5.5
850	4945	33.5	82.0	9.5	29.6	60.6	6.2
880	5882	43.0	75.0	11.3	33.5	60.0	7.0
900	5227	44.0	62.9	10.0	36.0	59.5	7.7

Существенным в управлении процессом является разбавление метанола азотом. На рис. 3 приведены результаты изучения влияния концентрации метанола на входе в систему в пределах от 30 до 55 кПа. При монотонном повышении конверсии при этом обнаружен оптимум при разбавлении метанола азотом 1 : 1. На рис. 3 прослеживается выраженный максимум по производительности и селективности при концентрации метанола на входе в реактор $C_0 = 50$ кПа.

Более существенное влияние на процесс оказывает время контакта (табл. 8). Хотя максимальная селективность наблюдается при более высокой температуре (880°C), достигая 88%, однако низкая конверсия не позволяет считать эту температуру оптимальной. Подходящее сочетание конверсии и селективности процесса в целом позволяют рекомендовать температуру 850°C , при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/(г кат. ч)).

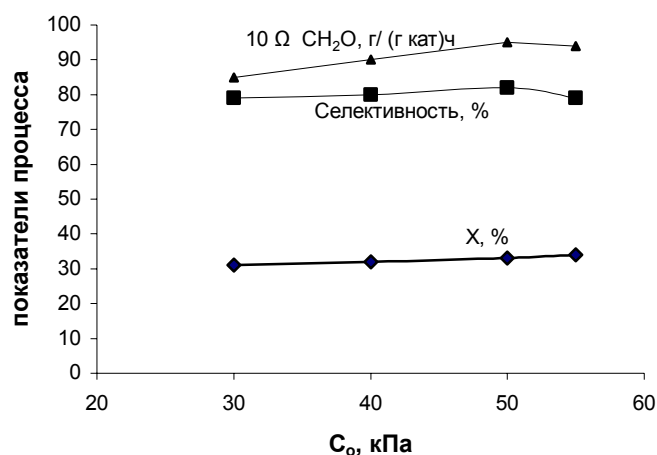


Рис. 3. Влияние начальной концентрации метанола на процесс его дегидрирования в формальдегид при 850°C, $\tau = 0.1$ с, 1% H_2O_2 .

Таблица 8. Влияние времени контакта на показатели процесса дегидрирования метанола при разных температурах: начальная концентрация метанола 50 кПа, 1% H_2O_2 .

$T, ^\circ\text{C}$	τ , с	X, %	S_1 , %	Ω , г/г кат. ч
820	0.01	5.0	97.8	1.7
	0.1	25.0	78.0	6.7
	1.0	32.0	68.0	7.5
	0.01	7.0	87.0	2.1
850	0.1	33.5	82.0	9.5
	1.0	50.4	62.5	10.9
	0.01	10.0	88.0	3.0
	0.1	43.0	75.0	11.2
880	1.0	65.0	46.2	10.4

На рис. 4 проиллюстрированы опыты, где мы проанализировали возможное торможение процесса формальдегидом, которое численно проявилось при кинетическом исследовании, приведенном ранее. Наблюдаемое численное значение селективности с учетом добавляемого в систему формальдегида контролировалось в соответствии с выражением

$$100 \sum S_i = [1 + C_{01}/(C_0 - C)]100 \quad (11)$$

Заданное количество формальдегида добавлялось в исходный метанол с расчетом сохранения входной концентрации сырья 50 кПа. При расчете выхода и селективности учитывалось изменение объема реакции в расчете на пропущенный метанол, как и во всех случаях с учетом водорода и, в данном случае, избыточного формальдегида.

Как видно из этого эксперимента, введение в реакционную зону дополнительного количества формальдегида приводит к накоплению избыточного количества монооксида углерода за счет разложения формальдегида, что также подтверждает справедливость выдвинутого механизма последовательного разложения метанола через формальдегид.

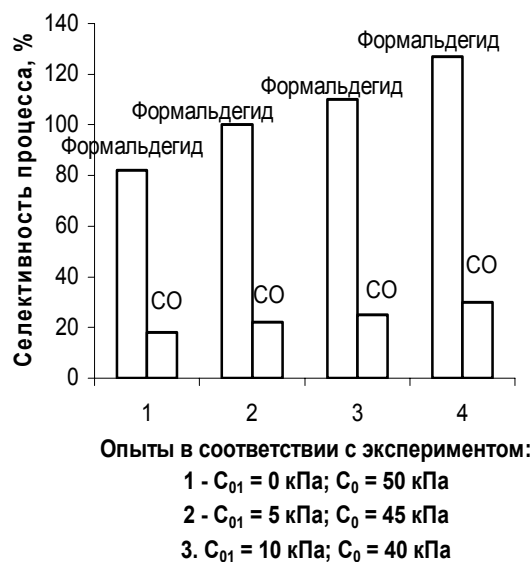


Рис. 4. Изучения влияния торможения основного процесса формальдегидом.

Что касается торможения процесса формальдегидом, то оно в области умеренных, а тем более малых степеней заполнения поверхности формальдегидом резко не проявляется. Конверсия метанола

(X) при этом меняется незначительно, хотя тенденция к снижению проявляется. Скорость образования СО во втором маршруте реакции (w_2) также меняется незначительно с тенденцией увеличения за счет вводимого дополнительного количества формальдегида. Однако со снижением концентрации азота в системе до 50 кПа и ниже влияние адсорбционного коэффициента формальдегида (b), судя по численному анализу уравнения Ленгмюра, проявляется более заметно.

Влияние адсорбционных характеристик катализатора на кинетику процесса относительно удерживания формальдегида на поверхности контакта можно оценить путем анализа уравнения Аррениуса с позиции термодинамики [7].

Рассчитаем для температуры 850°C ($T = 1123$ К) энтропию активированного комплекса в маршруте образования формальдегида в соответствии с кинетическим экспериментом, исходя из формулы:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H}{T} - \ln \frac{k_{01}}{k_1} \quad (12)$$

Для температуры 850°C $\Delta H = 93500$ Дж.

Значения констант, полученных решением обратной кинетической задачи:

$$k_{01} = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

$$k_1 = 286 \text{ л} \cdot (\text{л кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Отсюда имеем:

$$\Delta S^* = 83.26 - 18.1 = 65.16 \text{ Дж/град.}$$

В соответствии с термодинамическими расчетами, вне каталитического превращения энтропия активированного комплекса составляет 128.16 Дж/град. Таким образом, структура активированного комплекса на 63 Дж/град. (почти вдвое) организованнее (энтропия ниже).

Отметим, что изменение энергии Гиббса в ходе реакции в соответствии с табличными данными термодинамики составляет при

850°C $\Delta G = -48 \text{ кДж/моль}$, в то время как вычисленная по модели энергия активации существенно выше:

$$E_1 = 169 \text{ кДж/моль}$$

Это различие связано с наличием теплоты адсорбции веществ – участников реакции, и, в первую очередь, формальдегида, адсорбционный коэффициент (b) которого входит в кинетическое уравнение скорости по первому маршруту.

$$Q = 169 - 48 = 121 \text{ кДж/моль}$$

Теплота адсорбции, зависящая от природы каталитической поверхности, существенным образом влияет на коэффициент адсорбции формальдегида, который, как мы указывали ранее, пропорционален соотношению между константами скоростей по маршрутам, а, следовательно, отражается в итоге на селективности процесса в целом.

Главными показателями работы катализатора является его производительность, селективность процесса, время непрерывного реакционного цикла до снижения активности и срок службы [8].

В адиабатическом реакторе с неподвижным слоем при движении потока сверху вниз неизбежно возникает перепад температуры. Изучение этого градиента экспериментальным путем выявило следующую картину изменения производительности по длине слоя катализатора, загруженного в объеме 20 см³ (см. рис. 5-6).

Выявленное изменение производительности слоя катализатора необходимо учитывать при оценке реальной эффективности технологической системы. Для более точного решения задачи оптимизации необходимо решить систему уравнений, включающую уравнения кинетики, материального и теплового балансов с учетом теплоемкостей веществ – участников реакции.

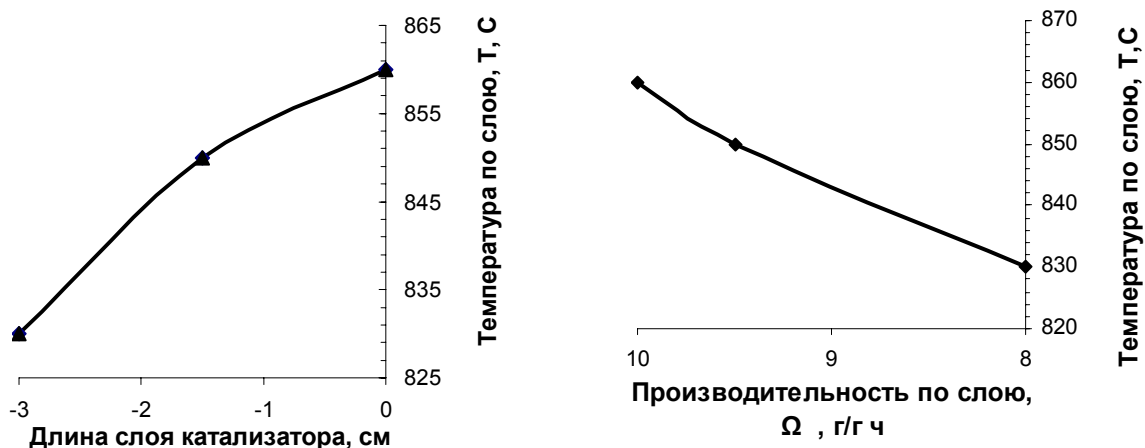


Рис. 5-6. Профили температуры и производительности по длине слоя катализатора К-1 при загрузке 20 см³.

Микроскопические исследования образцов катализатора К-1 после реакционного цикла показывают наличие отложений кокса (рис. 7).

После регенерации в течение 2 ч при 900°C поверхность практически полностью очищается. Продукты уплотнения на поверхности при частичном ее заполнении, на наш взгляд, не

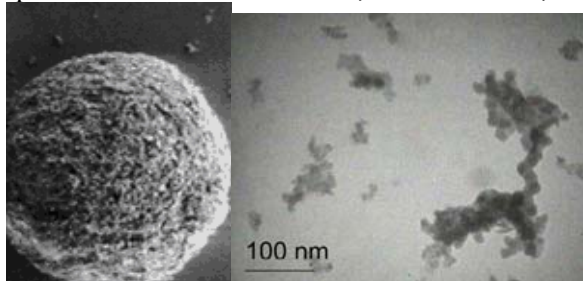
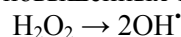


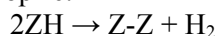
Рис. 7. Кокс на поверхности катализатора SiO₂ (К-1).

Реакции образования формальдегида, СО и коксовых отложений (моделируемых частицей CZ) протекают через единый активированный комплекс с большими или меньшими энергетическими затратами. Метанол адсорбируется на сдвоенном центре с выделением на поверхности восстановленного водородом центра ZH.

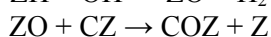
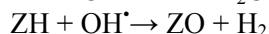
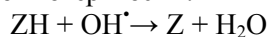
Механизм действия перекиси при умеренных и повышенных температурах (>800°C) осуществляется, по нашему мнению, следующим образом. Реактивация в ходе реакции (с использованием в качестве индуктора перекиси водорода) возможна с образованием радикалов в зоне повышенных температур:



Восстановленный водородом центр ZH вне перекиси водорода десорбирует в газовую фазу водород с образованием в итоге его в молекулярной форме:



При атаке гидроксильным радикалом из объема освобождается свободное для катализа место поверхности и образуется вода. С другой стороны, при этом есть вероятность образования окисленного участка поверхности (ZO), которое в дальнейшем участвует в разблокировке зауглероженных участков поверхности:



В итоге процесс сводится к одновременному протеканию индукции и целевой реакции с высокой селективностью по формальдегиду. Сдвоенный центр при этом более предпочтителен для ведения целевой реакции образования формальдегида, поскольку он более насыщен гидроксиль-

влияют на активность, и до определенного момента могут участвовать в процессе катализа. Эти углеродистые уплотнения на поверхности катализатора можно рассматривать как разновидность нанокаталитических систем.

Механизм дезактивации катализатора [9] в реакции неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид отображен на рис. 8:

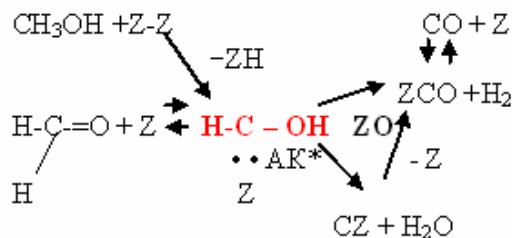
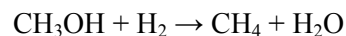


Рис. 8. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающий на зауглероженной поверхности катализатора. ными группами, присутствующими на поверхности кварца или высококремнеземного цеолита.

Суть индукции сводится с кинетической точки зрения к разбиению процесса на два сопряженных этапа: индукцию и собственно реакцию. При этом индукция, кроме основного назначения (ускорение целевого превращения), существенно предотвращает отложение кокса, а роль катализатора заключается в снижении энергии активации в благоприятных условиях, когда образование кокса сводится к минимуму благодаря атаке гидроксильными радикалами заблокированной поверхности.

Таким образом, индукция участвует в процессе формирования активной поверхности, насыщая каталитические центры гидроксильными радикалами.

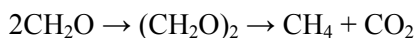
В ходе исследования реакции дегидрирования метанола на катализаторе К-1 с целью получения формальдегида было установлено, что образование побочных продуктов, таких, как метан, СО и СО₂, зависит от температурной области протекания процесса. Исследование проводилось в широком интервале температур при варьировании мольного соотношения азота к метанолу от 1:1 до 10:1. Судя по стехиометрическому анализу продуктов реакции, обнаруживается, в частности, что в диапазоне температур 500-600°C метан кинетически в незначительных количествах предпочтительно образуется по маршруту:



Водород, участвующий в этой реакции, образуется на стадиях дегидрирования метанола в формальдегид или СО.

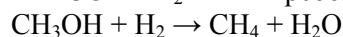
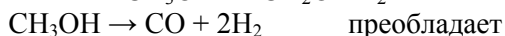
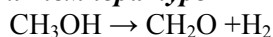
В интервале 750-800°C метан образуется в

количествах, эквимолекулярных количеству диоксида углерода. Поскольку удерживание молекул формальдегида на поверхности повышается с температурой, эта возможность реализуется при протекании маршрута деструкции по схеме:

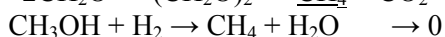
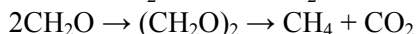
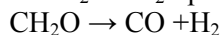
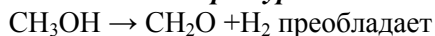


Таким образом, проблема селективности в реакции дегидрирования метанола в формальдегид сводится к управлению процессом, характеризующимся множественностью стационарных состояний, реализуемых тремя альтернативными механизмами образования побочных продуктов. В этом смысле кинетика может быть раздельно описана тремя устойчивыми стационарными состояниями, стехиометрически выраженными следующими схемами механизмов:

При низкой температуре



При высокой температуре

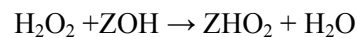


При умеренных температурах (820-880°C) процесс сводится к двум последовательным маршрутам образования формальдегида и СО в устойчивом кинетическом режиме дегидрирования и эффективным влиянии перекиси водорода.

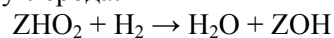
Кинетические различия в механизмах в разных температурных областях связаны с доминированием маршрута образования монооксида углерода и метана при низких температурах и усилением вклада целевого превращения в формальдегид при умеренных и высоких температурах. Второе отличие механизмов, характерных для трех областей температур, связано с тем, что метан образуется по принципиально различным маршрутам.

Введение в систему перекиси водорода инициирует процесс путем индукционного взаимодействия цепной реакции расщепления гидроперекиси сопряжением с основной целевой реакцией образования формальдегида. Такое сопряжение возможно при умеренных и высоких температурах, поскольку термодинамические ограничения не позволяют реально перекиси водорода расщепиться на радикалы при температуре ниже 800°C.

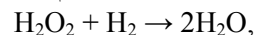
Судя по полученным данным, при вводе в систему H_2O_2 происходит ее взаимодействие с гидроксильной поверхностью катализатора с образованием мобильных поверхностных радикалов, блокирующих образование кокса на поверхности:



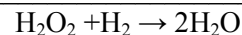
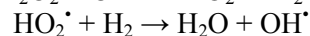
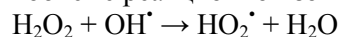
Цикл механизма замыкается при взаимодействии активного поверхностного радикала с водородом, образующимся в маршрутах дегидрирования метанола в формальдегид или в монооксид углерода:



В результате такого «зажигания» цепного гетерогенно-гомогенного процесса возникает сопряженная реакция



которая способствует ускорению основного процесса дегидрирования метанола в формальдегид. Механизм сопряжения «зажигается» (включается) при достижении температуры активации. При этом частично развитие цепи происходит на поверхности контакта, а частично – в объеме реакционной зоны:



В инициировании реакции в общем случае участвуют две активированные частицы, мигрирующие в гомогенно-гетерогенном цепном процессе между поверхностью катализатора и реакционным объемом – $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$. При этом обеспечиваются одновременно химическое сопряжение и саморегенерирующие свойства поверхности контакта.

Предпочтительнее вести процесс в температурном интервале 820-880°C при мольном соотношении азот – метанол 1-5 : 1 и времени контакта от 0.01 до 0.1 с. Избыток азота способствует быстрой эвакуации образующегося формальдегида с минимальным вкладом побочных продуктов.

В оптимальной температурной области реализуется пусковой механизм инициирования сопряженного каталитического процесса, поскольку перекись водорода эффективно поставляет радикалы в объем, судя по термодинамике, подтвержденной кинетическим экспериментом, начиная с 820°C.

Таким образом, проведено моделирование кинетики на модельном образце катализатора К-1. Решена прямая и обратная кинетическая задача оптимизации режимных параметров процесса. Показано, что с применением перекиси водорода на катализаторе К-1 достигается производительность контакта по формальдегиду 5-8 г/(г кат. ч) при селективности процесса до 90-95%.

Выводы

1. Предложен катализатор для сопряженного дегидрирования метанола в формальдегид.

2. Показано преимущество перекиси водорода перед другими возможными индукторами реакции дегидрирования метанола в формальдегид.

3. Проведено кинетическое исследование реакции на модельном образце катализатора, в результате предложен механизм про-

цесса и принципы управления селективностью.

4. Выявлена роль мигрирующих в объеме реакционной зоны и на поверхности катализатора активных короткоживущих радикалов $\text{HO}_2^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$, которые выступают медиаторами химического сопряжения и инициирования основной реакции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Производство метанола и формальдегида / Ю. В. Лендер, М. Н. Ведерников, И. В. Рудой, В. П. Сухин. – Киев : Техніка, 1972. – 172 с.
2. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж.Ф. Уокер. – М. : ГХИ, 1957. – 608 с. [Walker J. F. Formaldehyde. – ACS Monograph Series. New York, 1953 (in English)].
3. Снаговский, Ю. С. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.С. Снаговский. – М. : Химия, 1976. – 248 с.
4. Киперман, С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
5. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики, 4-е изд. / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1984. – 483 с.
6. Ройтер, В. А. Введение в теорию кинетики и катализа, 2-е изд. / В. А. Ройтер. – Киев : Наукова думка, 1971. – 184 с.
7. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 519 с.
8. Усачев, Н. Я. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид / Н. Я. Усачев, И. М. Круковский, С. А. Канаев // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44, № 6. – С. 411.
9. Кинетические аспекты дезактивации катализаторов при длительной эксплуатации / Р. М. Талышинский, Р. Р. Алиев, А. А. Мкртычев, А. А. Мириманян // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 1. – С. 35.