

РАЗРАБОТКА ПЕМЗОМЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

*М. М. Давуди, аспирант, Л. Г. Брук, профессор
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: leonard143@rambler.ru*

К аталитическое окисление метанола является основным способом получения формальдегида в промышленности. С целью расширения сырьевой базы для приготовления катализатора мягкого окисления метанола предлагается использовать в качестве исходных соединений соли меди. Испытаны три катализатора, приготовленные на основе различных солей меди, которые являются перспективными для дальнейшего изучения.

Ключевые слова: серебро, медь, метанол, катализатор, окисление, формальдегид.

Введение

В настоящее время основным промышленным способом получения формальдегида является окисление метанола на пемзо-серебряном катализаторе при 650-700 °С.

Этот способ был впервые осуществлен в 1889 г. [1] и до сих пор значительное число работ посвящается изучению этого процесса [2].

Известно, что наряду с соединениями серебра для приготовления катализаторов окислительного дегидрирования спиртов могут использоваться соединения золота и меди [3–5]. Несмотря на многочисленные исследования медьсодержащие катализаторы не нашли пока промышленного применения, т.к. не имеют существенных преимуществ по сравнению с аналогичными катализаторами на основе серебра. Данная работа является продолжением изучения возможности использования различных соединений меди для приготовления катализатора неполного окисления метанола.

В работе приведена сравнительная оценка процесса окисления метанола в формальдегид на стандартном серебряном катализаторе и на трех медных катализаторах, приготовленных на основе нитрата, формиата и ацетата меди.

Экспериментальная часть

Установка

Лабораторная установка состоит из трех основных элементов (рис. 1): испарителя-смесителя 1, контактного аппарата 2 и «закалочного» холодильника-поглотителя 3. Воздух подают компрессором 10 через реометр 5 в нижнюю часть испарителя-смесителя. Сверху в него из бюретки 9 с помощью дозирующего насоса 11 подают метанол. Спирт по внутренней трубке попадает в нижнюю часть испарителя,

испаряется на нагретой металлической стружке и, смешавшись с воздухом, проходит насадку из стеклянной ваты для улавливания капель неиспарившегося спирта.

Испаритель имеет внешний электрообогрев, интенсивность нагрева регулируют лабораторным автотрансформатором. Нагретая спирто-воздушная смесь поступает в контактный аппарат 2. Внутри аппарата на сетке помещен катализатор – серебро (медь), нанесенное на пемзу. Контактный аппарат изготовлен из хромоникелевой стали и снабжен внешним электрообогревом для предварительного подогрева катализатора. Интенсивность нагрева также регулируют с помощью ЛАТРа.

Температуру реакционной зоны измеряют термопарой, соединенной с милливольтметром 6. Продукты контактирования из контактного аппарата поступают в закалочный холодильник-поглотитель 3. Паро-газовая смесь проходит по змеевику, охлаждаемому водой, в нижнюю часть, где барботирует через слой дистиллированной воды. В воде растворяются формальдегид, непрореагировавший метанол, муравьиная кислота. Для более полного поглощения метанола и формальдегида парогазовую смесь пропускают через слой воды в склянке дрекселя 4

Методика приготовления серебряного катализатора

Для приготовления катализатора в лабораторных условиях использовали фракцию пемзы с размерами гранул 2-3 мм, что связано с размерами используемого реактора. Частицы большего размера трудно загружать в реактор и извлекать из него. Количество азотно-кислого серебра, необходимого для приготовления катализатора, рассчитывали по формуле:

$g_{\text{AgNO}_3} = (M_{\text{AgNO}_3} \cdot n \cdot g_{\text{H}}) / \{M_{\text{Ag}} \cdot (100 - n)\}$ г,
 где M_{Ag} – атомная масса серебра; M_{AgNO_3} – молекулярная масса AgNO_3 ; g_{H} – масса носителя;

$$g_{\text{H}} = V_{\text{H}} \cdot \text{H},$$

где V_{H} – объем носителя 12-15 cm^3 ; H – насыпной вес носителя; n – процент наносимого серебра.

Рассчитанное количество азотнокислого серебра растворяли в тигле в объеме дистиллированной воды, приблизительно равном объему носителя, и загружали в тигель носитель. Затем выпаривали воду на плитке

при нагревании и перемешивании. После полного испарения воды тигель с катализатором помещали в муфель. В ходе прокаливания катализатора нанесенное на поверхность азотнокислое серебро разлагается с бурным выделением оксидов азота. После окончания выделения газа, катализатор прокаливали при температуре 700 °С в течение 6-8 часов. Окончательное формирование катализатора происходит уже в условиях реакции. По такой же методике, называемой далее стандартной, готовили катализаторы на основе нитрата, формиата и ацетата меди.

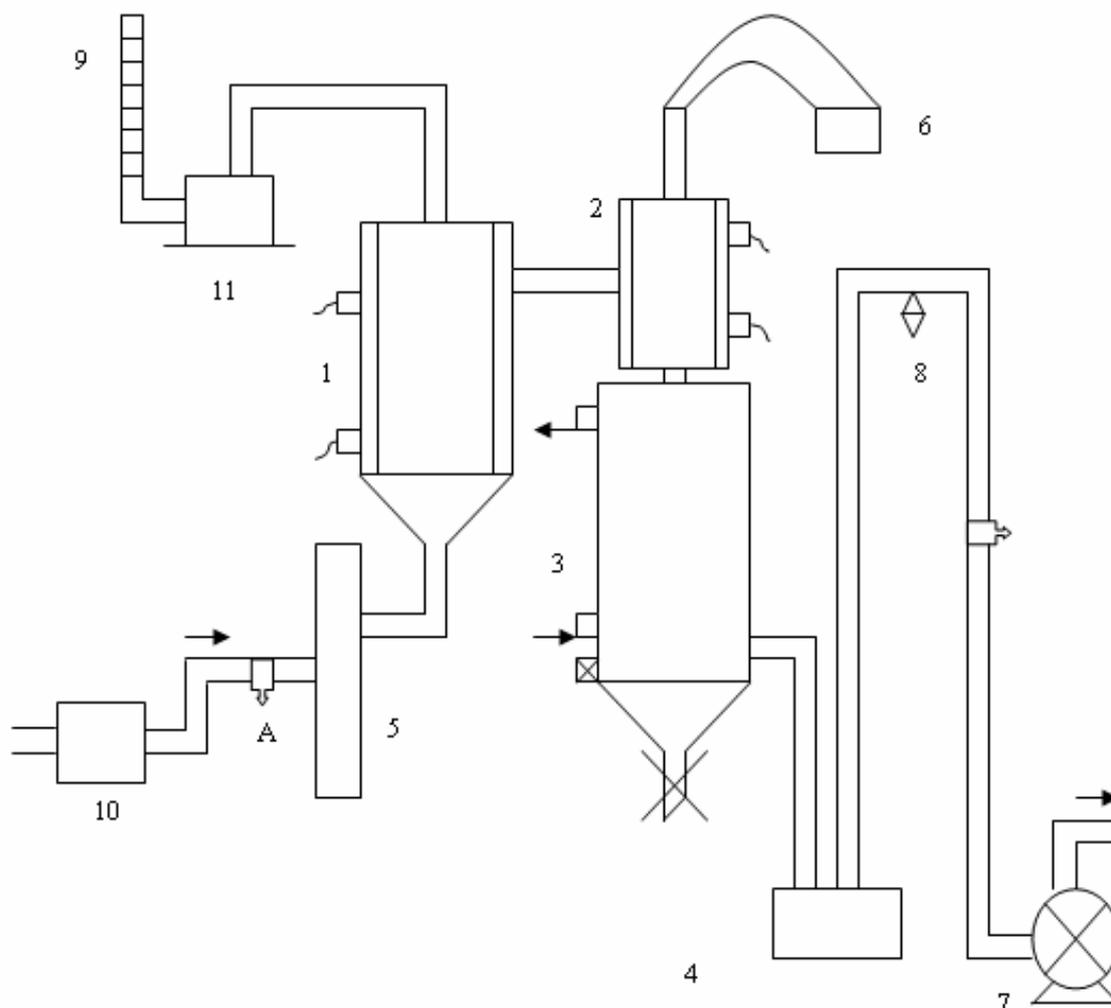


Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения формальдегида:

- 1 – испаритель; 2 – контактный аппарат; 3 – холодильник-испаритель; 4 – дрексель-поглотитель;
 5 – реометр; 6 – термopа с милливольтметром; 7 – газосчетчик ГСБ-400;
 8 – реометр; 9 – бюретка; 10 – компрессор; 11 – дозирующий насос.

Порядок проведения опыта

1. Водный раствор метанола в количестве 100 мл заливают в бюретку. В склянку Дрекселя 4 наливают 100 мл дистиллированной воды. Включают подачу охлаждающей воды в холодильник 3.

2. При открытом зажиме А включают компрессор. Количество подаваемого воздуха

регулируют тем же зажимом, а контролируют с помощью реометра 5.

Включают электрообогрев испарителя 1 и контактного аппарата 2. С помощью ЛАТРов поддерживают следующие температуры;

а) в испарителе 90±5 °С;

б) в контактном аппарате в момент начала подачи спирта 280-290 °С, а в течение опыта

600-700 °С.

3. По достижении необходимых температур в испарителе и контактном аппарате начинают подавать спирт. Количество подаваемого спирта контролируют по бюретке.

Методика анализа

Анализ газа проводили методом газ-адсорбционной хроматографии.

Хроматограф ЛХМ-8МД (детектор-катарометр). Насадочная колонка длиной 3м, диаметр – 3 мм, насадка – активированный

уголь АГ-3, фракция 0.25-0.5 мм, газ-носитель – аргон. Температура разделения – 80 °С.

Результаты и обсуждение

На первом этапе был приготовлен стандартный катализатор 20% серебра на пемзе по методике описанной выше. Этот катализатор был испытан при различных соотношениях O₂/CH₃OH. Процесс протекал автотермически при температуре примерно 600 °С.

Результаты представлены на рис. 2.

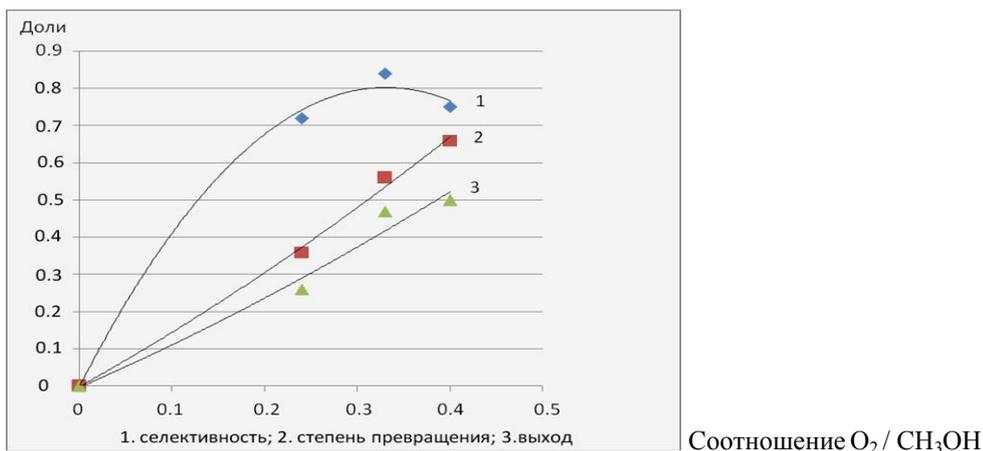


Рис. 2. Результаты испытания катализатора 20% серебра на пемзе (AgNO₃), приготовленного по стандартной методике.

Степень превращения метанола возрастает при увеличении соотношения O₂/CH₃OH в интервале исследованных значений O₂/CH₃OH. Селективность процесса проходит через максимум при соотношении O₂/CH₃OH примерно 0.3. Максимальная селективность составляет 84%. Максимальный достигнутый выход формальдегида 50%.

Для сравнения был использован заводской катализатор такого же состава. Резуль-

таты, полученные на заводском катализаторе несколько лучше, чем на катализаторе, приготовленном нами (рис. 3). Степень превращения мало зависит от соотношения O₂/CH₃OH и составляет 65%. Селективность образования формальдегида на заводском катализаторе достигает 90% в диапазоне соотношений O₂/CH₃OH от 0.24 до 0.34 и выход на заводском катализаторе достигает 60%.

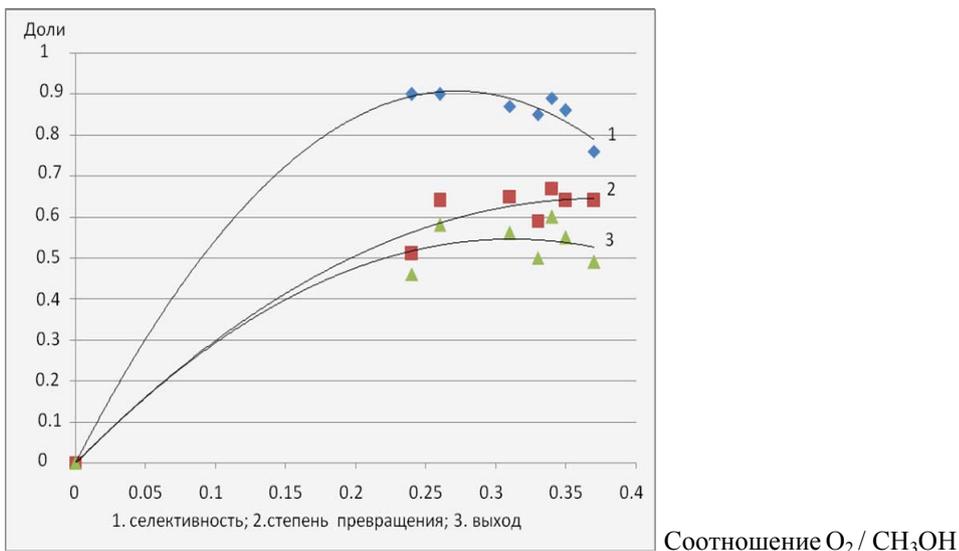


Рис. 3. Результаты испытания заводского катализатора 20% серебра на пемзе (AgNO₃).

Сравнение результатов, полученных на приготовленном нами пемзосеребряном катализаторе, и результатов испытаний в тех же условиях заводского серебряного катализатора свидетельствует о несколько более высокой селективности последнего. Это может быть связано с различными характеристиками носителя-пемзы, использованной при приготовлении заводского и нашего катализатора. Тем не менее, сравнение результатов, полученных для серебряного и медных катализаторов, приготовленных с

использованием одного носителя, по одной и той же методике представляется вполне правомерным.

Для решения вопроса о возможности замены серебра на медь были приготовлены 3 катализатора на основе различных соединений меди, содержащие 20% Cu на носителе. В качестве исходных соединений Cu были использованы нитрат, формиат и ацетат меди.

Эти катализаторы были испытаны в тех же условиях, что и катализатор на основе AgNO_3 (рис. 4, 5 и 6).

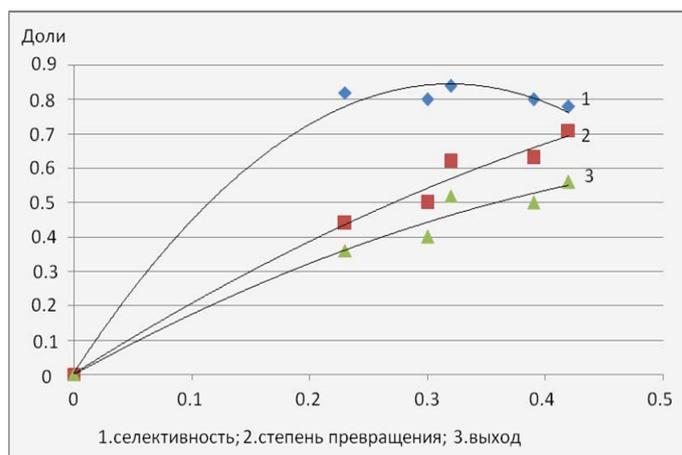


Рис. 4. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), приготовленного по стандартной методике.

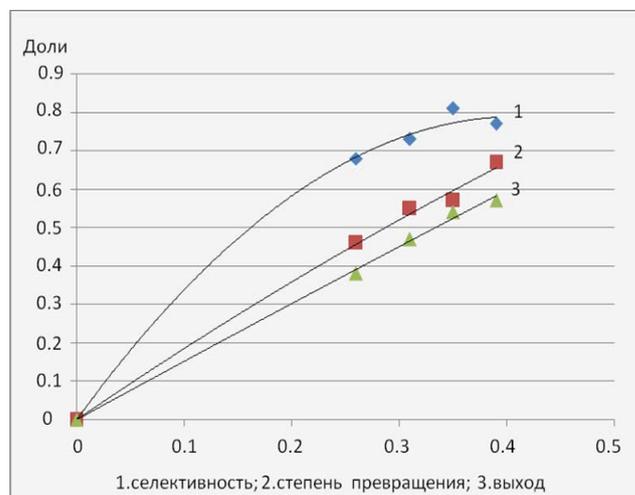


Рис. 5. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), приготовленного по стандартной методике.

Степень превращения метанола при использовании медных катализаторов увеличивается при увеличении соотношения $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, как и в случае серебряных катализаторов.

Зависимости показателей процесса от соотношения $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ исследованы до

достижения максимума селективности. Дальнейшее увеличение соотношения $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ может привести к незначительному увеличению выхода, но при уменьшающейся селективности, и поэтому не представляет, по нашему мнению, ни научного, ни практического интереса.

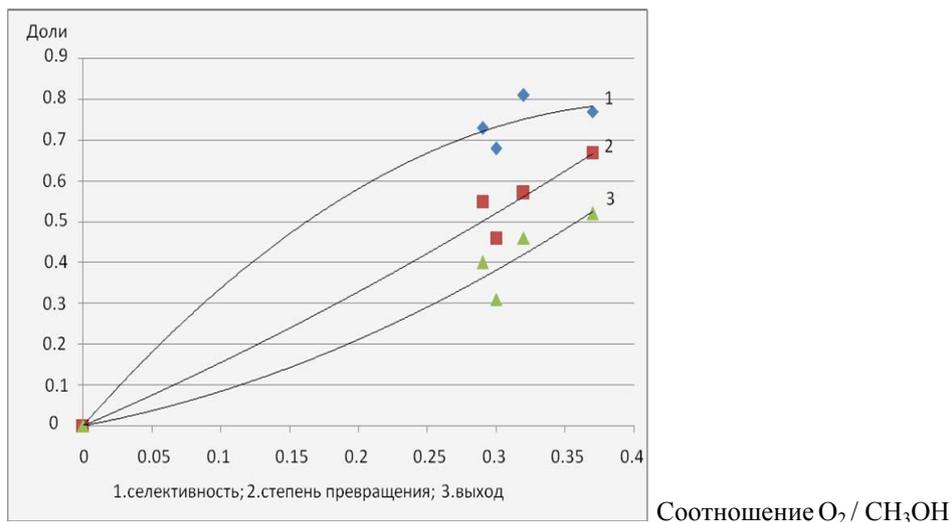


Рис. 6. Результаты испытания катализатора 20% меди на пемзе ($\text{Cu}(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), приготовленного по стандартной методике.

Немного более высоких показателей по селективности и выходу удалось достичь при использовании катализатора, приготовленного из нитрата меди (II), по сравнению с теми же результатами для катализаторов на основе $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$.

Необходимо отметить, что показатели

процесса с использованием катализатора на основе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ практически не уступают показателям серебряного катализатора, приготовленного в тех же условиях. Это позволяет считать дальнейшую работу по усовершенствованию медных катализаторов перспективной

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уокер, Дж. Формальдегид / Дж. Уокер. – М. : Геохимиздат, 1957. – 608 с.
2. Гороховатский, Я. Б. Гетерогенно-гомогенные реакции/ Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля. – Киев : Техника, 1972. – 200 с.
3. Weissermel, K. Industrial organic chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – Weinheim (Federal Republic of Germany) : VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, 1997. – 464 p.
4. Prasad, R. A new copper for dehydrogenation of alcohol / R. Prasad // Ind. Chem. Eng. – 1989. – Vol. 31, № 3. – P. 57–61.
5. Прямое каталитическое окисление метана в формальдегид: новые возможности исследования процесса усовершенствованным проточно-циркуляционным методом/ И. И. Боброва, Н. Н. Бобров, Л. Г. Симонова, В. П. Пармон // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 722–740.