



На правах рукописи

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА В
ФОРМАЛЬДЕГИД, ИНИЦИИРОВАННОЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Специальности:


(02.00.03 органическая химия)
(02.00.13 –нефтехимия)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2010

1 1 НОЯ 2010

На правах рукописи



Илолов Ахмадшо Мамадшоевич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА В
ФОРМАЛЬДЕГИД, ИНИЦИИРОВАННОЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Специальности:

(02.00.03 органическая химия)

(02.00.13 –нефтехимия)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2010

Работа выполнена в отделе разработки технологий и научного оборудования
Учреждения Российской академии наук Институте нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
Третьяков Валентин Филиппович
доктор химических наук
Тальшинский Рашид Мусаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Кантор Евгений Абрамович

доктор технических наук,
профессор
Павлов Николай Николаевич


Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится 11 ноября 2010 г. в *15:00* часов на заседании
диссертационного совета Д 212.139.01 при Московском государственном
текстильном университете имени А.Н. Косыгина по адресу: 119071, Москва
ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Московский государственный текстильный университет имени
А.Н.Косыгина»

Автореферат разослан «8» октября 2010г

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор



Кильдеева Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

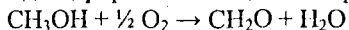
Актуальность работы. Формальдегид является ценным полупродуктом, используемым во многих реакциях органического синтеза. Основной промышленный метод его получения сводится к окислительному дегидрированию метанола. Недостатками действующего производства формальдегида является выделение большого непроемкого количества воды при неэффективном сгорании ценного топливного продукта – водорода, а также взрывоопасность процесса, осуществляемого в присутствии молекулярного кислорода. Неокислительное дегидрирование устраняет указанный недостаток. В связи с переходом процесса от экзотермического режима к эндотермической реакции требуются высокие температуры, до 900-950°С. Но при этом значительно возрастают энергозатраты. Выходом из создавшейся ситуации мог бы быть сопряженный процесс в присутствии пероксида водорода в качестве индуктора. Однако использование последнего в стехиометрических по отношению к метанолу количествах приводило бы к появлению дополнительного количества воды, что нежелательно по технологическим причинам. Поэтому оптимальным вариантом является использование пероксида водорода в минимальных количествах в качестве инициатора в процессе органического синтеза формальдегида.

Сопряженные и различным способом инициированные химические реакции привлекают внимание исследователей в связи с развитием критических технологий в органическом и нефтехимическом синтезе. Синтез формальдегида из метанола, на наш взгляд, является удобной модельной реакцией, в которой можно ожидать проявления множества синергетических эффектов индукции и катализа, а также моделировать процессы дезактивации катализаторов. Высокое значение энергии активации этой реакции и наличие ряда других нежелательных превращений, протекающих в условиях высоких температур, стимулируют поиск новых каталитических систем, а также возможность снижения коксования поверхности катализатора при снижении температуры процесса и повышении селективности. В этой связи предлагаемая к рассмотрению работа, является весьма актуальной. Актуальность подобного исследования возрастает и с точки зрения водородной энергетики, учитывая, что при неокислительном дегидрировании метанола образуется водород.

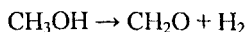
Целью диссертационной работы является создание научно обоснованного подхода к инициированному органическому синтезу формальдегида каталитическим дегидрированием метанола без использования молекулярного кислорода.

Направление исследований. Исследование направлено на создание научных основ инициированного органического синтеза формальдегида каталитическим дегидрированием метанола и выявление синергетических эффектов, вызванных наличием сопряженных с основной каталитической реакцией стадий механизма процесса.

Переход от окислительного дегидрирования метанола в формальдегид



к дегидрированию без молекулярного кислорода



приводит к отсутствию нежелательной воды, снижению риска взрыва, получению полезного дополнительного продукта (водорода) при смене экзотермического процесса на эндотермический. Последнее обстоятельство создает проблему дополнительного подвода тепла, что требует более высоких температур. Отсюда возникает необходимость поиска нетрадиционных решений для компенсации энергозатрат, наиболее эффективным из которых, с нашей точки зрения, является использование пероксида водорода в качестве инициатора процесса.

Методы исследований. Для исследования физико-химических свойств катализаторов были использованы ИК-спектроскопия и РФА. Кислотные свойства поверхности катализатора определялись методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Каталитические свойства катализаторов исследованы в адиабатическом реакторе в режиме близком к идеальному вытеснению. Кинетика процесса изучалась в кинетической области в интервале конверсий метанола, предполагающем минимум искажающего влияния градиента концентраций по слою адиабатического реактора. Анализ состава парогазовой и конденсированных фаз проводили методом газовой хроматографии.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается комплексным подходом к исследованию механизма процесса, включающим независимые методы спектрального и кинетического анализа, статистической обработкой полученных результатов, а также привлечением к анализу литературных экспериментальных данных.

Научная новизна. Впервые разработан новый метод органического синтеза формальдегида каталитическим дегидрированием метанола, включающий получение нового катализатора и использование в качестве инициатора процесса пероксида водорода.

Практическое значение. В результате проведенного исследования предложен технологический процесс, преимуществом которого перед известными промышленными методами является высокая производительность катализатора по формальдегиду при длительном цикле реакции без регенерации, относительно низкие энергозатраты, высокая селективность процесса и отсутствие в продуктах реакции избытка воды.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработка катализатора дегидрирования метанола в формальдегид.
2. Выявление основных кинетических закономерностей органического синтеза формальдегида дегидрирование метанола, характеризующих механизм.
3. Изучение реакционной способности веществ – участников реакции синтеза формальдегида из метанола.
4. Изучение дезактивации катализатора и механизма действия инициатора процесса (пероксида водорода).

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на конференциях, симпозиумах:

Первая всероссийская научно-техническая конференция «Альтернативные источники химического сырья и топлива» (Уфа, 2008),

5 ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2008),

V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (Туапсе, ООО «Пансионат «Химик», 2008),

XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2008» (Волгоград, 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных трудов в научно-технических журналах, сборниках, материалах Международных конференций. Получено положительное решение на выдачу авторского свидетельства по заявке № 2009115308/04(020910) приор. 23.04.2009 на способ получения формальдегида.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 24 таблиц, 11 рисунков. Список цитируемой литературы включает 155 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена принципиальная возможность интенсификации синтеза формальдегида дегидрированием метанола с использованием сопряженных реакций и инициаторов.

В первой главе критически обобщены литературные источники по возможным путям синтеза формальдегида, рассмотрены каталитические системы по дегидрированию метанола, выделены наиболее перспективные методы получения формальдегида методами прямого неокислительного дегидрирования метанола, отмечены недостатки катализаторов, связанные с их невысокой производительностью, временем непрерывного реакционного цикла и сроком службы. Кроме того, термодинамически проанализирована реакция дегидрирования, показаны основные кинетические проблемы процесса, рассмотрены принципы подбора индукторов и инициаторов реакции.

Во второй главе представлены описания методики приготовления катализаторов, испытания каталитической активности, изучения кинетических закономерностей реакции, представлены разработанные нами аналитические методы анализа формальдегида.

Стратегия исследования инициированной реакции дегидрирования метанола в формальдегид заключается в поиске инициаторов сопряжения. Для этого в режиме индукции нами были проверены, в частности, этан, этилен, пероксид водорода. В этих условиях концентрации выбранных реагентов близки к стехиометрическим значениям по отношению к метанолу. Ряд эффективности индукторов сопряжения позволяет прогнозировать выбор оптимального инициатора, который сохраняет в себе свойства генерировать в объём активные радикалы, являющиеся медиаторами сопряжения. Именно поэтому изначально требуется исследовать химическое сопряжение, т.е., рассматривать действие перечисленных реагентов (этан, этилен,

пероксид водорода) в стехиометрических концентрациях относительного основной реакции превращения метанола.

Состав газообразных продуктов реакции конверсии метилового спирта определяли на хроматографе **“Кристалл-2000М” (Хроматэк, Россия)**: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – **НаяСер DB**, газ-носитель гелий 30 см³/мин, температурно-программируемый режим 30-150°С. Концентрации газов на выходе из колонки анализировали с помощью детектора по теплопроводности. Для точного отнесения пиков проводили как калибровку по индивидуальным компонентам (метан, СО, СО₂, N₂, и пары воды метанола и формальдегида), так и эксперименты с одновременным детектированием ПИД - катарометр. Анализ жидкой фракции осуществляли на той же колонке, в том же режиме объем пробы составлял 1 мкл. Компоненты на выходе из колонки идентифицировали с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для точного отнесения пиков расчет констант проводили методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали химически чистый водный раствор формальдегида 10%.

Количественную обработку хроматограмм проводили с использованием метода абсолютной калибровки.

Физико-химические характеристики синтезированных образцов и композиций после работы изучали методами РФА (**ДРОН-3**, CuK α -излучение), термогравиметрией, ИК спектроскопией (спектрофотометр **Nicolet 5700** в области 4000-400 см⁻¹).

В третьей главе представлены результаты исследования закономерностей процесса каталитического дегидрирования метанола (в отсутствие и в присутствии индукторов и инициаторов различной природы).

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

Производительность катализатора К-1 в рассмотренных условиях не выше 2.12 г/г ч, а селективность образования формальдегида в лучшем случае не более 43%. Для достижения 50% степени превращения требуются повышенные начальные концентрации метанола и высокие температуры.

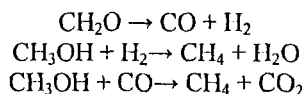
Исследование возможности осуществления сопряженных реакций реакции на катализаторе К-1 осуществлялось в температурной области 700-850°С при времени контакта 1.2 с, объемном отношении газообразного метанола к азоту в потоке 1: 1. Количество пероксида водорода составляло 1.0% масс в массе раствора с подаваемым метанолом.

Результаты изучения каталитической активности приведены в табл. 1. Для исключения влияния воды в растворе пероксида показано и ее влияние на показатели процесса. При введении этилена, несмотря на заметное увеличение выхода формальдегида, через 10 мин накопление кокса приводит к резкому снижению селективности, что требует последующей регенерации контакта в токе воздуха при 950°С в течение 3 час. Введение этана оказалось еще менее эффективным, судя по выходу формальдегида в контактном газе.

Начиная с 800°С и выше, вклад деструктивных превращений формальдегида усиливается. При 850°С селективность по сумме оксидов углерода достигает 55% и

выше. Выход метана во всех экспериментах при повышенных температурах был практически эквивалентен количеству CO_2 .

Побочные реакции, судя по полученным данным, протекают по маршрутам



Судя по этим полученным данным испытания активности, реакцию на катализаторе К-1 следует вести в температурном интервале $800-900^\circ\text{C}$ в присутствии пероксида водорода.

Механизм дезактивации катализатора в реакции неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид отображен на рис.1:

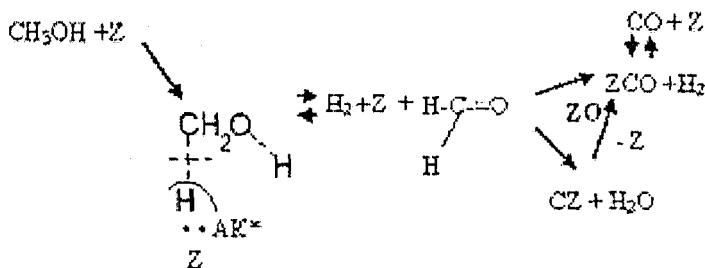


Рис.1. Механизм неокислительного дегидрирования метанола, протекающий на зауглероженной поверхности

Реакции образования формальдегида, CO и коксовых отложений (моделируемых частицей CZ) протекают через единый активированный комплекс с большими или меньшими энергетическими затратами.

Исходя из анализа предварительного экспериментального материала, рекомендуемый интервал кинетического исследования – $800-900^\circ\text{C}$ при времени контакта $0.01-1.0$ с.

Рассмотрим механизм основных превращений в системе:

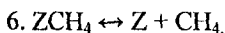
1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} \leftrightarrow \text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2$
2. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Z} + \text{CH}_2\text{O}$
3. $\text{ZCH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZCO} + \text{H}_2$
4. $\text{ZCO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Z}$

При наличии ощутимого количества метана в контактном газе имеет место протекание третьего маршрута:



В этом случае имеют место дополнительные стадии:

5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZCO} \rightarrow \text{ZCH}_4 + \text{CO}_2$

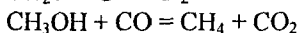
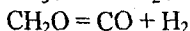
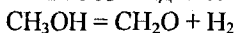


Полная стадийная схема механизма реакции в наиболее общем случае для наглядного обсуждения кинетики (см. табл. 1) приведена ниже:

Таблица 1. 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:



При выбранных медленных стадиях 1, 3, 5 записываются кинетические уравнения при стационарных условиях протекания процесса:

$$\frac{d[X_2]}{d\tau} = k_1 P_1 - k_{-1} [X_2] P_4 - k_2 [X_2] + k_{-2} P_2 - k_3 [X_2] + k_{-3} [X_3] P_4 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[X_3]}{d\tau} = k_3 [X_2] - k_{-3} [X_3] P_4 - k_4 [X_3] + k_{-4} P_3 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[X_5]}{d\tau} = k_5 [X_3] P_1 - k_6 [X_5] + k_{-6} P_5 = 0 \quad (3)$$

здесь P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 – парциальные давления метанола, формальдегида, монооксида углерода, водорода, метана, соответственно.

Концентрации интермедиатов на поверхности обозначены следующим образом:

$$\begin{array}{ll} [\text{ZCH}_2\text{O}] & [X_2] \\ [\text{ZCO}] & [X_3] \\ [\text{ZCH}_4] & [X_5] \end{array}$$

Решение кинетических уравнений для выбранной модели и медленных стадиях приводит к уравнениям типа Ленгмюра:

$$w = k^*_1 P / (1 + b P_1) \quad (5)$$

$$w_{\text{co}} = k^*_2 P_1 / (1 + b P_1) \quad (6)$$

$$w - w_{\text{co}} = w_{\text{ф}} \quad (7)$$

где $w, w_{\text{co}}, w_{\text{ф}}$ – скорости превращения метанола, образования монооксида углерода и формальдегида, соответственно, K_i – кажущиеся константы скорости,

представляющие собой комбинацию констант скоростей элементарных стадий стадийной схемы, b - адсорбционный коэффициент формальдегида, P , P_1 - парциальные давления метанола и формальдегида в газовой фазе реакционной зоны.

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:

$$w = k^*_1 P \quad (8)$$

$$w_{co} = k^*_2 P_1 \quad (9)$$

Скорость образования целевого продукта в этом случае описывается уравнением

$$|w_{CH_2O} = w - w_{co}| = k^*_1 P - k^*_2 P_1 \quad (10)$$

При умеренных степенях заполнения поверхности, в общем случае имеем:

$$\left| w_{CH_2O} = \frac{k^*_1 P - k^*_2 P_1}{1 + bP_1} \right| \quad (11)$$

При варьировании концентрации пероксида водорода (табл. 2) в системе выявлена его оптимальная концентрация (1%).

Таблица 2. Влияние концентрации пероксида водорода при 850°C, времени контакта 0.1 с, начальной концентрации метанола 50 кПа

% H ₂ O ₂	X, %	S ₁ , %	Производительность катализатора Ω CH ₂ O, г/г кат ч
0.5	31.2	79.5	8.6
1.0	33.5	82.0	9.5
1.5	34.0	80.3	9.4
2.0	33.5	79.0	9.2

Существенным в управлении процесса является разбавление метанола азотом. При монотонном повышении конверсии при этом обнаружен оптимум при разбавлении метанола азотом 1: 1.

Более сильное влияние на процесс оказывает время контакта. В табл. 3 приведены результаты изучения времени контакта в пределах 0.1-1.0 с при разных температурах. Производительность катализатора и селективность процесса в целом позволяют рекомендовать температуру 850°C, при которой производительность катализатора значительно выше (9.5 г/г ч).

Таблица 3. Влияние времени контакта на показатели процесса при разных температурах: начальное парциальное давление метанола 50 кПа, 1% H₂O₂

T, °C	τ, с	X, %	S ₁ , %	Производительность катализатора Ω CH ₂ O, 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
850	0.01	7.0	87.0	2.1
	0.1	33.5	82.0	9.5
	1.0	50.4	62.5	10.9
880	0.01	10.0	88.0	3.0
	0.1	43.0	75.0	11.2
	1.0	65.0	46.2	10.4

На рис. 2 проиллюстрировано влияние торможения процесса формальдегидом:

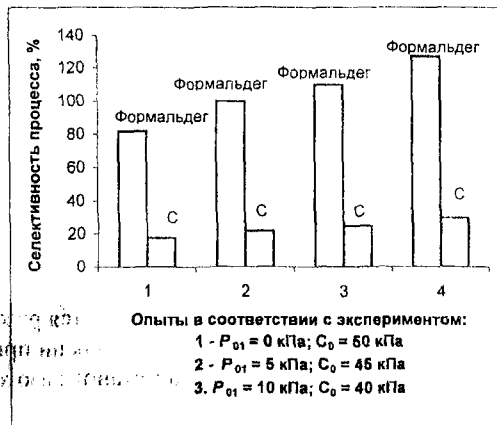


Рис. 2. Изучение влияния торможения основного процесса формальдегидом

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 последовательного механизма разложения метанола через формальдегид. Что касается торможения процесса формальдегидом, то оно не проявляется резко в области умеренных, а тем более малых степеней заполнения поверхности формальдегидом. Конверсия метанола (X) меняется незначительно, хотя тенденция к снижению проявляется. Скорость образования CO во втором маршруте реакции (w_2) также меняется незначительно с тенденцией увеличения за счет вводимого дополнительного количества формальдегида. Однако со снижением парциального давления азота в системе до 50 кПа и ниже влияние адсорбционного коэффициента формальдегида (b) в уравнении Ленгмюра проявляется более заметно.

При введении в катализатор цинка (К-2 – система К-1, модифицированная оксидом цинка) все изученные закономерности в принципе сохраняются. Кинетические параметры протекания реакции дегидрирования метанола в присутствии модифицированной системы К-2 и пероксида водорода в концентрации 1% приведены ниже:

$$E_1 = 204 \text{ кДж}$$

$$k_{01} = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

$$E_2 = 183 \text{ кДж}$$

$$k_{02} = 3.3 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{л кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$$

Несмотря на очевидное преимущество (рис. 3) в кинетических параметрах, вытекающее из анализа численных значений энергий активаций и частотных факторов соударений по маршрутам целевого и побочного превращений в стационарной области протекания реакции, катализатор К-2 требует дополнительной технологической доработки с целью увеличения длительности реакционного цикла без заметного падения активности.

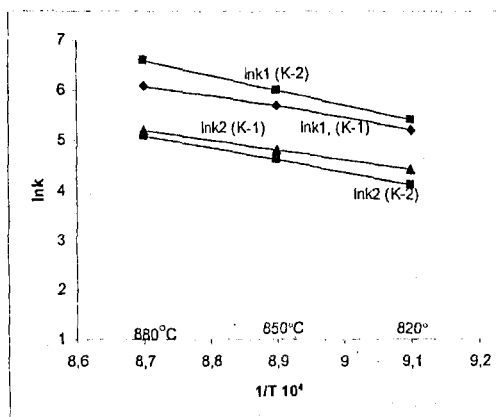


Рис. 3. Кинетические характеристики катализаторов К-1 и К-2 в псевдостационарной области протекания реакции дегидрирования метанола

Стабильность катализатора К-2 не высокая - 10 мин устойчивой работы с последующим резким снижением активности. Поэтому его дальнейшая разработка должна идти по пути совершенствования технологии синтеза и подбора соответствующего специфического оборудования, обеспечивающего рециклы попеременного ведения процесса в режиме реакции и регенерации. При умеренных температурах (820-880°C) процесс сводится к двум последовательным маршрутам образования формальдегида и СО в устойчивом кинетическом режиме дегидрирования и эффективном влиянии пероксида водорода.

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

Механизм предложенного процесса получения формальдегида из метанола в присутствии инициатора H_2O_2 представлен ниже:

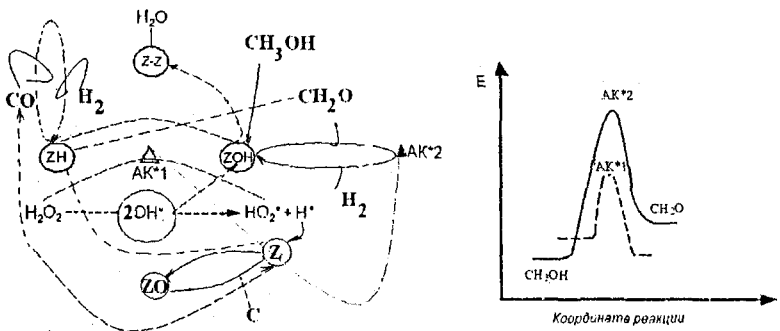


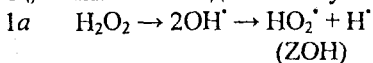
Рис.4. Механизм процесса получения формальдегида из метанола в присутствии инициатора H_2O_2

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:

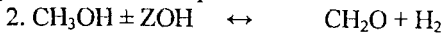


Перечень реакций, лежащих в основе механизма, сводится к синергетическому эффекту, вызванному сочетанием модифицирующего и инициирующего действия H_2O_2 .

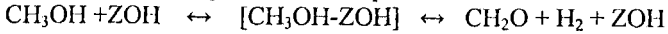
Первичными реакциями при инициировании являются генерация активных частиц, а также взаимодействие субстрата с инициатором:



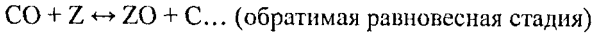
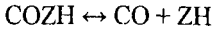
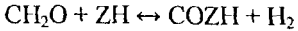
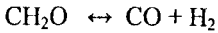
Вторичный целевой процесс:



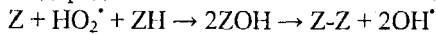
Более детально реакция эта осуществляется через хемосорбционный комплекс метанола с гидроксильной поверхностью:



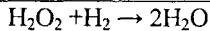
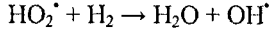
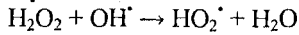
Образование CO и коксование происходит при деструкции формальдегида:



Вторичная реакция, представляющая собой целевой маршрут процесса, воспринимает инициирующее действие первичной реакции. При этом инициирующее действие оказывает конкретно гидроксильный интермедиат ZOH поверхности гетерогенного катализатора, количество которого восполняется под воздействием пероксида водорода:



Механизм сопряжения закигается (включается), начиная с 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 – OH^* и HO_2^* . При этом обеспечиваются одновременно инициирование процесса и саморегенерирующие свойства поверхности контакта.

Предпочтительнее вести процесс в температурном интервале 820-880°C при мольном соотношении азота к метанолу 1-5: 1. Избыток азота способствует быстрой эвакуации образующегося формальдегида с минимальным вкладом побочных продуктов. В оптимальной температурной области реализуется пусковой механизм инициирования сопряженного каталитического процесса, поскольку пероксид водорода эффективно поставляет радикалы в объем, судя по термодинамике, подтвержденной кинетическим экспериментом, начиная с 820°C.

Другие сопряженные инициирующие химические реакции, связанные с введением таких индукторов (или инициаторов), как этан и этилен, не привели к лучшим результатам, чем с применением пероксида водорода. Использование углеводов приводило во всех случаях к нежелательной динамике, в связи с коксованием поверхности, снижением в итоге селективности и производительности катализатора.

Энергии активации, селективность и производительность рассмотренных образцов катализатора в реакции инициированного пероксидом водорода

дегидрирования метанола в формальдегид сопоставлены в интервале температур 820-880°C, в котором сохраняется механизм инициирования процесса пероксидом водорода. Доверительный интервал варьирования параметров: время контакта от 0.01 до 1 с. Мольное отношение $N_2: CH_3OH = (1-5): 1$. Моделирование кинетики проведено на модельном образце К-1. Решена прямая и обратная кинетическая задача оптимизации режимных параметров процесса. Показано, что с применением пероксида водорода на катализаторе К-1 достигается производительность контакта по формальдегиду 5-8 г/г ч при селективности процесса до 90-95%.

На разработанный нами способ получения формальдегида получен приоритетный номер по заявке на патент Р.Ф. (приоритет от 23.04.09, №2009115308).

Выводы

1. Разработан принципиально новый метод органического синтеза формальдегида путем каталитического инициированного дегидрирования метанола в присутствии пероксида водорода.
2. Предложен катализатор для инициированного пероксидом водорода дегидрирования метанола в формальдегид.
3. Показано преимущество пероксида водорода перед другими возможными индукторами реакции дегидрирования метанола в формальдегид.
4. Проведено кинетическое исследование реакции на модельном образце катализатора, в результате которых предложен механизм процесса и принципы управления селективностью.
5. Выявлена роль мигрирующих в объеме реакционной зоны и на поверхности катализатора активных короткоживущих радикалов HO_2^* и OH^* , функция которых сводится к инициированию основной реакции, модифицированию мобильными OH^* радикалами поверхности катализатора и блокированию с участием HO_2^* радикалов коксообразования на окисленном центре ZО.
6. Сопоставлена активность и физико-химические свойства синтезированных контактов.
7. Установлена отрицательная роль водяного пара, как разбавителя, в инициированном пероксидом водорода процессе дегидрирования метанола в формальдегид.
8. Предложена кинетическая модель процесса, с помощью которой рассчитаны кинетические параметры реакции инициированного пероксидом водорода дегидрирования метанола в формальдегид.
9. Полученные результаты и фундаментальные выводы могут быть распространены на аналогичные реакции органического синтеза при одновременном использовании катализатора и инициатора, в частности для инициированной каталитической конверсии низших спиртов.

10. Использование пероксида водорода в качестве инициатора привело, наряду со снижением температуры от 920-950 до 820- 850°С, к увеличению времени реакционного цикла от 20 мин до 200 ч, повышению производительности (с 3 до 10 г/ г ч) и селективности (до 85-90%) образования формальдегида.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов Р.М., Голубев И.А., Ковалева Н.И., Французова Н.А., Якимова М.С. Методы анализа формальдегида // Вестник МИТХТ. – 2008.-Т.3.- № 6.- С. 3 – 13.
2. Илолов А. М., Третьяков В. Ф., Тальшинский Р.М., Лермонтов А. С. Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид // Нефтехимия.- 2009.- Т.49.- №2. С. 17.
3. Третьяков В. Ф., Илолов А. М., Тальшинский Р.М. Влияние диоксида углерода на процесс сопряженного дегидрирования метанола // Доклады Академии Наук Республики Таджикистан.-2009. – Т.52.- № 2.
4. Илолов А. М., Третьяков В. Ф., Тальшинский Р.М. Влияние диоксида углерода на процесс сопряженного дегидрирования метанола // Материалы VI Нумановских.-2009. С.121.
5. Третьяков В. Ф, Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Французова Н.А. // Вестник МИТХТ. 2009.- Т.4 С. 60-70.
6. Третьяков В. Ф., Илолов А.М., Французова Н.А., Тальшинский Р.М., Попов А.С. // Вестник МИТХТ. 2009. Т.4 - №6. С.83-84.
7. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Третьяков К.В., // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010 №1. С. 35-40.
8. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Лермонтов А.С. Эффекты сопряжения и дезактивация катализаторов в процессе неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид. // Первая всероссийская научно-техническая конференция «Альтернативные источники химического сырья и топлива». - Уфа.- 2008.-С.44.
9. Илолов А.М, Тальшинский Р.М. Эффекты сопряжения и дезактивация катализаторов в процессе неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид // Российская конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Туапсе.- 2008.С.127.
10. Илолов А.М, Тальшинский Р.М., Третьяков В.Ф. Некоторые аспекты моделирования кинетики дезактивации гетерогенных катализаторов // Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Туапсе.- 2008. С. 179.

11. Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Лермонтов А.С. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид. // Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2008». - Волгоград.- 2008. С.80.
12. Ilolov A.M., Talyshinsky R.M., Lermontov A.S. Formaldehyde formation during non-oxidative dehydrogenation of methanol // XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18.– Malta.-2008. P. 143.
13. Макарьев Ю.И., Якимов М.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М., Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Лермонтов А.С. Конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах // Тезисы докладов 5 ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород.- 2008.-С.168.
14. Якимов М.С., Макарьев Ю.И., Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Лермонтов А.С. Получение водородсодержащего газа на цеолитных катализаторах // Тезисы докладов 5 ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород. - 2008. -С.170.
15. Илолов А.М., Третьяков А.С., Тальшинский Р.М. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода // VII Бакинская Международная конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку.- 2009.-С. 91-92.
16. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. «Способ получения формальдегида». Положительное решение о выдаче авторского свидетельства (патент РФ) на изобретение по заявке № 2009115308/04(020910), С07С 47/04, С07С 45/00, приор. 23.04.2009.

Подписано в печать 06.10.10 Формат бумаги 60x84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 1,0 Заказ 331 Тираж 80
ГОУВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина»,
119071, Москва, ул. Малая Калужская, 1