

Бокарев Дмитрий Алексеевич

«Получение метилформиата и ацетальдегида дегидрированием
низших алифатических спиртов»

Шифр специальности: 02.00.15

Химические науки

Шифр диссертационного совета: Д 002.222.02

Федеральное государственное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
www.zioc.ru 2 апреля 2015 года

Дата приема к защите 7 апреля 2015 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК
vak2.ed.gov.ru 14 апреля 2015 года

На правах рукописи



Бокарев Дмитрий Алексеевич

**Получение метилформиата и ацетальдегида
дегидрированием низших алифатических спиртов**

02.00.15. – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА – 2015

Работа выполнена на кафедре «Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

Егорова Екатерина Владимировна
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Пай Зинаида Петровна

доктор химических наук, руководитель
Лаборатории каталитического жидкофазного
синтеза органических соединений ИК СО РАН

Колесников Иван Михайлович

доктор химических наук, проф. кафедры
«Физической и коллоидной химии» факультета
«Химической технологии и экологии» РГУНГ
им. И.М. Губкина

Ведущая организация:

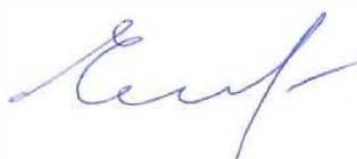
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится «23» июня 2015 г. в 11-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте www.zioc.ru

Автореферат разослан «28» апреля 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Кандидат химических наук



Елисеев О.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Важным направлением развития химической промышленности является проектирование новых производств на базе возобновляемых источников сырья. Таким сырьем могут стать низшие алифатические спирты – метанол и этанол. Метанол является сырьем для синтеза многих химических соединений, таких как формальдегид, уксусная кислота, этиленгликоль, и ряда других. Из этанола можно получать ацетальдегид, этилен, легкие олефины C_3-C_4 , а также алкилароматические и ненасыщенные углеводороды изостроения – высокооктановые компоненты моторного топлива.

Альтернативными способами получения ценных кислородсодержащих органических соединений и водорода могут стать процессы дегидрирования метилового и этилового спиртов. Однако для реализации этих процессов и обеспечения конкурентоспособности необходима разработка эффективных каталитических систем.

В настоящее время широкое применение в гетерогенном катализе находят нанесенные катализаторы. Их использование позволяет увеличить поверхность активного компонента катализатора, экономит дорогостоящие вещества, предотвращает спекание активного компонента при высоких температурах, увеличивает срок работы катализатора. Носитель должен обладать необходимыми физико-химическими свойствами и адгезией, позволяющей удерживать на поверхности активный компонент.

Процессы с использованием катализаторов на основе углеродных материалов охватывают практически весь спектр известных каталитических реакций ввиду их специфических свойств и доступности. Они отличаются от других материалов многообразием источников сырья и богатством возможных морфологий. По каталитическим свойствам системы на основе углеродных материалов часто превосходят катализаторы на оксидных носителях. А за счет разнообразия форм катализаторы на основе углеродных носителей можно использовать в реакторах различных конструкций, что облегчает задачу технологического оформления процесса.

Цель работы: Создание новых эффективных катализаторов для процессов дегидрирования низших алифатических спиртов с получением кислородсодержащих соединений и водорода с использованием в качестве носителя волокнистых углеродных материалов, определение оптимальных условий процессов, подбор конструкции реактора и определение возможности ее использования на установках малой мощности.

Основными задачами работы являются:

1. Изучение закономерностей превращения метанола и этанола в присутствии углеродных материалов различной структуры.

2. Исследование влияния температуры на активность и селективность процесса дегидрирования метилового и этилового спиртов в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе различных углеродных материалов.

3. Физико-химические исследования медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей.

4. Подбор конструкции реактора для использования структурированных катализаторов на основе углеродных материалов и определения возможности ее использования на установках небольшой единичной мощности.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы различные углеродные материалы: активированное углеродное волокно – АСF (AW1101, KoTHmex, Taiwan Carbon Technology Co.), углерод волоконно-грубчатой структуры – УНТ (синтезированы в МИТХТ им. М.В. Ломоносова), в качестве объекта сравнения использовали изученный ранее углерод-углеродный композиционный материал сибунит марки П – 232 (КТИТУ СО РАН, Россия).

Для определения эффективности разработанных систем использовали каталитические и кинетические методы.

Исследование синтезированных катализаторов проводили с использованием следующих физико-химических методов:

- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ);
- силовая сканирующая микроскопия (ССМ);
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС);
- рентгенофазовый анализ (РФА);

Анализ продуктов проводили методами газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии.

Научная новизна. Впервые изучено влияние вида углеродного материала на эффективность катализаторов на его основе в процессе дегидрирования метилового и этилового спиртов. Исследовано влияние температуры на активность и селективность медьсодержащих каталитических систем на основе углеродных материалов волокнистой структуры. Установлена зависимость технологических показателей процесса от типа углеродного носителя.

Практическая ценность. Разработаны эффективные наноструктурированные каталитические системы на основе активированного углеродного волокна для процессов дегидрирования низших алифатических спиртов с получением ценных кислородсодержащих соединений и водорода. Предложена конструкция реактора для реализации процессов дегидрирования метилового и этилового спиртов с использованием медьсодержащих катализаторов на основе активированных углеродных волокон.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: Всероссийская конференция лауреатов Фонда имени К.И. Замараева «Современные подходы к проблемам физической химии и катализа», Новосибирск, 16-19 мая 2007г; Chemreactor-18, Мальта, 29 сентября – 3 октября 2008г; Молодежная научно-техническая конференция

«Наукоемкие химические технологии - 2009» Москва, 13-14 ноября 2009г; «Наукоемкие химические технологии - 2010» Суздаль, 28 июня – 2 июля 2010г; Молодежная научно-техническая конференция «Современные проблемы катализа и нефтепереработки», посвященная 100-летию Н.С. Печуро, Москва, 20-21 октября 2010 г; Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия», Казань, 24-26 октября 2011г; «Наукоемкие химические технологии 2012» 21 – 23 мая, Тула – Ясная Поляна. 2012г; XX International conference of chemical reactors “Chemreactor-20”, Люксембург, 3-7 декабря, 2012; EuropaCat-XI, Лион, Франция, 1-6 сентября 2013, VI Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 80-летию института, 16-17 апреля 2014., Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-14), Moscow, Russia, 13-19 September 2014.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 11 докладов на научных конференциях.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 134 страницах, состоит из введения, 4 глав, выводов. Работа содержит 49 рисунков, 17 таблиц и списка литературы, включающего 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, показаны научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные этапы исследования.

В первой главе представлен анализ данных по масштабам и мировым тенденциям производства метилового и этилового спиртов, рассмотрены способы их получения. Представлены области применения продуктов, получаемых в процессах дегидрирования метанола и этанола. Приведены термодинамические и кинетические закономерности процессов и сведения об используемых катализаторах. Представлены литературные данные о физических и химических свойствах углеродных материалов, способах их получения и использования в промышленности в качестве носителей для катализаторов.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов, анализа полученных продуктов и обработки экспериментальных данных. Описаны методики приготовления и исследования катализаторов на основе углеродных носителей. Медьсодержащие катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором исходной медьсодержащей соли, в качестве которой использовали медь (II) азотнокислую трехводную – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Прокаливание образцов в токе аргона и восстановление в токе водорода осуществляли в течение четырех часов при повышении температуры от 200 до 400 °С.

Процесс дегидрирования спиртов проводили в реакторе проточного типа. Температурный диапазон проведения экспериментов 200 – 450 °С. Продукты

анализировали методами газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии с использованием хроматографов марок ЦВЕТ-800 и ЛХМ-8МД, сопряженных с персональным компьютером. Хроматограммы обрабатывали с помощью программно-аппартных комплексов «Мультихром» и «Экохром». Расчет состава продуктов, материального баланса экспериментов и показателей процесса осуществляли в MS Excel.

Эффективность катализаторов оценивали по конверсии сырья ($K, \%$), селективности процесса ($S, \%$), выходу ($H, \%$) целевого продукта и активности катализатора ($A, \Gamma_{\text{спирта}} \backslash \Gamma_{\text{Cu}} \cdot \text{ч}$).

Исследования методом СЭМ проводили на приборе JEOL JSM-6700 с разрешением 1,0 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. РЭМ изображения были получены при следующих условиях: разрешение - 1,0 нм, ускоряющее напряжение - 0,5 до 30 кВ (53 ступени), увеличение от $\times 25$ до $\times 19000$ (в режиме LM), от $\times 100$ до $\times 650000$ (в режиме SEM).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 с использованием $Al K_{\alpha 1,2}$ излучения. В качестве стандарта для определения энергии связи меди использовали линию $C1s$ ($E_{\text{св}}=285.0$ эВ) носителя. Точность измерений энергии связи составляла ± 0.1 эВ. Для разделения плохо разрешенных линий использовали расчетную программу, позволяющую проводить деконволюцию спектров путем их аппроксимации дублетами, являющимися комбинацией 2-х смешанных функций Гаусса-Лоренца.

Исследование образцов методом РФА проводили при на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с CuK_{α} -излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Измерения проводили в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° , время экспозиции на точку 3 сек.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов дегидрирования низших алифатических спиртов в присутствии углеродных материалов и медьсодержащих каталитических систем на их основе.

Конверсия метанола в присутствии углерода волокноно-трубчатой структуры (УНТ)

На первом этапе был исследован процесс превращения метанола в присутствии углерода волокноно-трубчатой структуры (УНТ)¹, синтезированного на основе различных металлов.

Синтез углеродных волокон проводили на лабораторной установке проточного типа. В качестве кобальтсодержащего катализатора использовали кобальт (II) углекислый основной водный ($CoCO_3 \cdot mCo(CO)_2 \cdot nH_2O$) ГОСТ

¹Образцы УНТ предоставлены д.х.н. проф. Пешневым Б.В

540778. В качестве исходного газа, пропускаемого через реактор, использовали пропан-бутановую фракцию. Температура синтеза составляла 700°C.

Никельсодержащий катализатор представлял собой промышленный катализатор ГИАП-16 (массовая доля никеля в пересчете на NiO 26,5%, массовая доля кальция в пересчете на CaO 10%, массовая доля алюминия в пересчете на Al₂O₃ не менее 57%). Исходный газ – пропан-бутановая фракция. Температура синтеза – 700°C.

В качестве железосодержащего катализатора был использован катализатор синтеза аммиака марки СА-1В. Исходный газ – ретурные газы аммиачного производства (состав газа: CO – 60%, CO₂ – 28%, N₂ – 4%, остальное – H₂). Температура синтеза – 400°C.

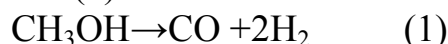
Образцы УНТ, содержащие металл, проявляют различную каталитическую активность в процессе превращения метанола (рис 1). Заметное превращение сырья наблюдается при температуре выше 250°C. Наиболее активным является образец УНТ-Ni, по-видимому это связано с тем, что в его состав входит γ-Al₂O₃, заключенный в структуру углеродного волокна в процессе его синтеза.

Разница активностей УНТ-Co и УНТ-Fe может быть объяснена различным содержанием металла, заключенного в структуру волокон (табл.1), а также большей удельной поверхностью УНТ-Co.

Табл. 1. Физико-химические показатели углеродных волокон (УНТ) на основе Co, Ni и Fe.

Показатель	Единицы измерения	Название образца		
		УНТ-Co	УНТ-Ni	УНТ-Fe
Удельная поверхность	м ² /г	89	40	86
Удельный объем пор (по воде)	см ³ /г	1,8	1,7	1,2
Содержание металла	% масс.	9,2	23,0	38,0

В присутствии образца УНТ-Co в продуктах содержатся водород и монооксид углерода в мольном соотношении близком 2:1. Это свидетельствует о протекании реакции разложения метанола на синтез-газ (1).



При 400°C появляется незначительное количество диоксида углерода и метана. Эти газы образуются в результате последовательных реакций (2-4), а также реакции паровой конверсии метанола (5).

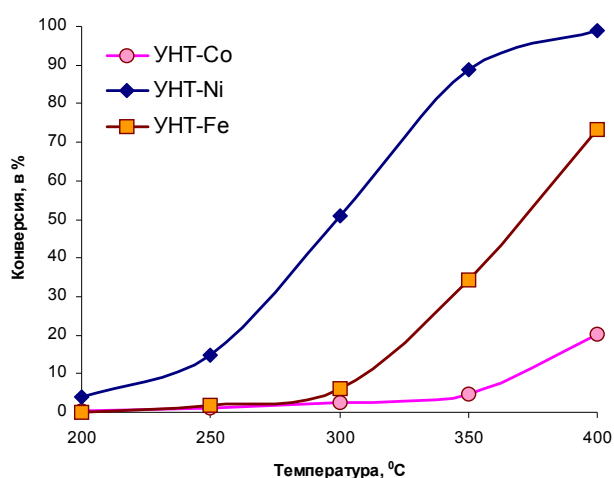
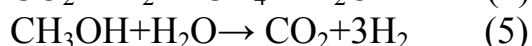
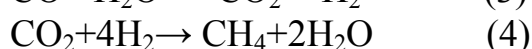
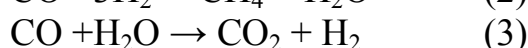
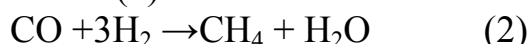


Рис. 1. Зависимость конверсии метанола от температуры в присутствии УНТ.

В присутствии УНТ-Ni в продуктах наблюдается увеличение содержания диметилового эфира и воды, которые образуются по реакции дегидратации метанола на кислотных центрах γ -Al₂O₃, заключенного в структуру волокна (6):



При температуре 300°C соотношение молярных концентраций водорода и монооксида углерода соответствует стехиометрии реакции разложения метанола (1). При дальнейшем увеличении температуры в продуктах появляются CH₄ и CO₂. Это можно объяснить протеканием последовательных реакций с участием CO (2,3). Образование углекислого газа также возможно в результате взаимодействия метанола с водой (5), поступающей в реакционную среду вместе с метанолом или образующейся в ходе реакции (4).

В присутствии УНТ-Fe в температурном интервале 250-300°C в состав продуктов входит метилформиат, образующийся по реакции дегидрирования метилового спирта (7):



Зависимость концентрации метилформиата от температуры проходит через максимум в диапазоне 250-300°C. Уменьшение количества образовавшегося метилформиата по-видимому связано с его дальнейшим разложением по реакциям (8,9), что сопровождается увеличением содержания CO в газе.



При 275°C происходит разложение метанола на синтез-газ по реакции (1). Кроме того, в продуктах присутствуют углекислый газ и метан, что свидетельствует о протекании последовательных реакций с участием монооксида углерода (2) и (3). Также возможно незначительное протекание реакций (4) и (5). Необходимо отметить, что содержание углекислого газа и метана по отношению к CO в продуктах в присутствии УНТ-Fe значительно больше, чем при использовании образца УНТ-Co. В присутствии железа CO восстанавливается водородом до CH₄ (2) и окисляется водой до CO₂ (3), что наблюдается и в данном случае: с увеличением температуры происходит увеличение отношения H₂/CO при одновременном уменьшении отношений CO/CO₂ и CO/CH₄.

В присутствии деме­талли­зи­ро­ван­ных образцов, синтезированных на основе Co (УНТ-1) и Fe (УНТ-3) незначительная конверсия метанола (до 2%) наблюдается при температуре 400°C. Образец, синтезированный на основе Ni (УНТ-2), проявляет активность в процессе превращения метанола: конверсия при 400°C более 75%.

Конверсия метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей

Известно, что одним из наиболее активных металлов в процессах дегидрирования алифатических спиртов является медь, поэтому были

исследованы медьсодержащие образцы на основе углеродных материалов, содержащие 5% масс меди. Так в работе [1] было установлено, что для монометаллических каталитических систем на основе сибунита и углеродов волоконно-трубчатой структуры такое содержание меди является оптимальным в процессе дегидрирования метилового спирта.

В присутствии систем на основе углеродных волокон конверсия метанола наблюдается при температуре выше 350°C для образца Cu/УНТ-1 и достигает 50% при 400°C (рис. 2).

В присутствии образца Cu/УНТ-2 конверсия достигает значений, близких к 100% при температуре выше 350°C. Образец Cu/УНТ-3 проявил значительно меньшую активность в исследуемом процессе, конверсия при 400°C около 20%. Селективность по метилформиату (рис. 3) для образцов Cu/УНТ-1 и Cu/УНТ-2 снижается с увеличением температуры, а для образца Cu/УНТ-3 проходит через максимум при температуре около 300°C.

Анализ состава продуктов превращения метанола (табл. 2) в присутствии Cu/УНТ-2 свидетельствует о возможности протекания реакций образования (6) и разложения диметилового эфира (10-11):

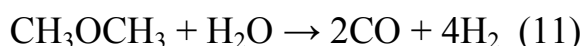
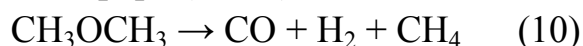


Табл. 2. Зависимость состава продуктов процесса превращения метанола от температуры в присутствии 5%Cu/УНТ (% мольн.)

Катализатор	T°C	CH ₃ OH	H ₂ O	МФ	ДМЭ	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
5%Cu/УНТ-1	200	99.43	0.25	0.31	-	-	-	-	-
	250	88.30	0.26	1.29	-	8.08	2.03	0.03	-
	300	62.89	0.27	1.50	-	25.36	9.82	0.12	0.02
	350	34.65	0.15	0.43	-	43.85	20.70	0.13	0.06
	400	23.13	0.28	0.04	-	50.60	25.76	0.06	0.12
5%Cu/УНТ-2	200	99.39	0.37	0.11	0.06	-	-	-	-
	250	83.77	1.70	0.17	0.47	9.58	3.85	0.22	-
	300	40.22	7.14	0.01	0.36	34.76	15.89	1.60	-
	350	5.37	12.64	-	0.03	54.22	25.95	1.64	0.14
	400	1.08	5.09	-	-	61.89	29.72	1.86	0.35
5%Cu/УНТ-3	200	99.49	0.27	-	-	-	-	-	-
	250	99.17	0.81	-	-	-	-	-	-
	300	91.13	0.76	1.41	0.01	6.38	0.13	0.11	0.04
	350	81.05	0.69	1.94	0.02	13.47	1.85	0.86	0.11
	400	96.02	1.07	0.08	0.06	2.27	0.26	0.15	0.07

МФ - метилформиат, ДМЭ – диметиловый эфир

При этом в присутствии образцов Cu/УНТ-2 и Cu/УНТ-3 содержание диметилового эфира не превышает 0.47 и 0.06% мольн., для медьсодержащего образца на основе УНТ-1 образование эфира не зафиксировано.

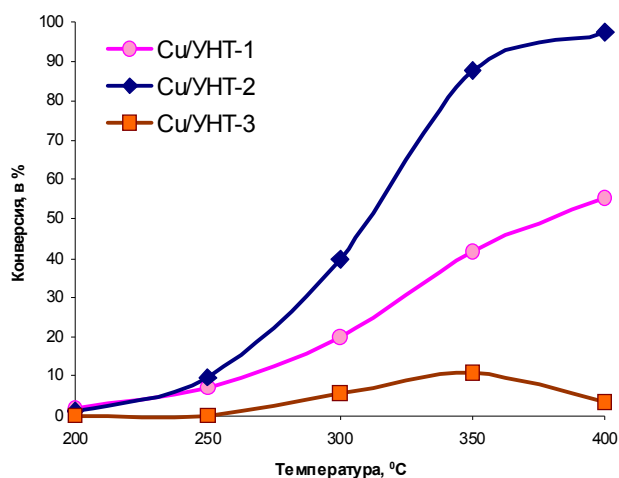


Рис. 2. Зависимость конверсии метанола от температуры в процессе превращения в присутствии катализаторов 5% Cu/УНТ.

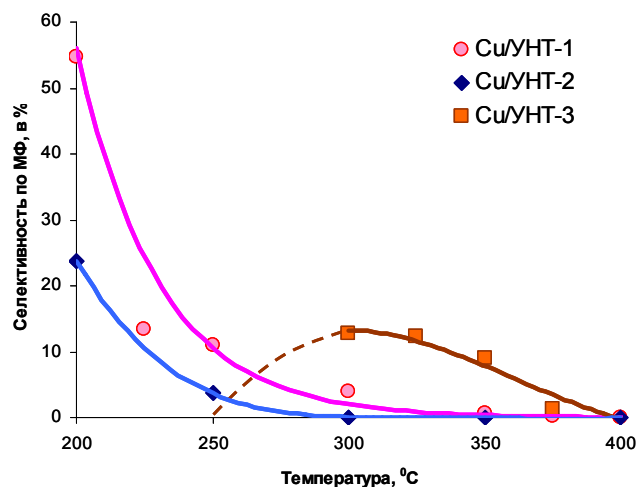


Рис. 3. Зависимость селективности по метилформиату от температуры в процессе превращения метанола в присутствии катализаторов 5% Cu/УНТ.

В присутствии катализатора Cu/ACF значение активности возрастает до 300°С (рис. 4), достигая максимального значения. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение активности, что может быть связано с протеканием реакции декарбонилирования и дезактивацией катализатора. Селективность по метилформиату снижается с увеличением температуры. Максимальное значение селективности по метилформиату в присутствии катализатора Cu/ACF достигается при 250°С и составляет 52,7%.

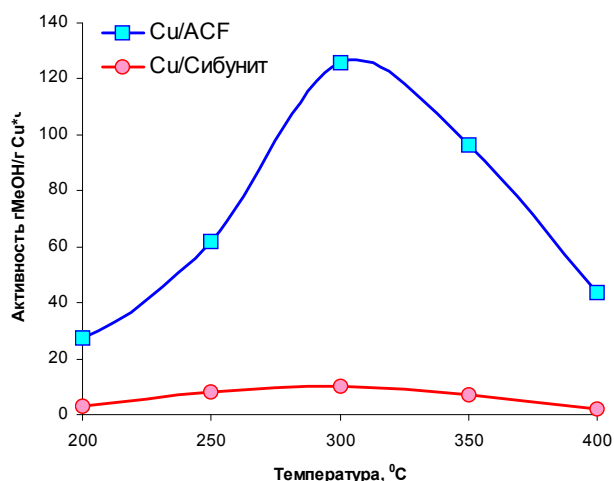


Рис. 4. Зависимость активности медьсодержащих каталитических систем на основе различных носителей

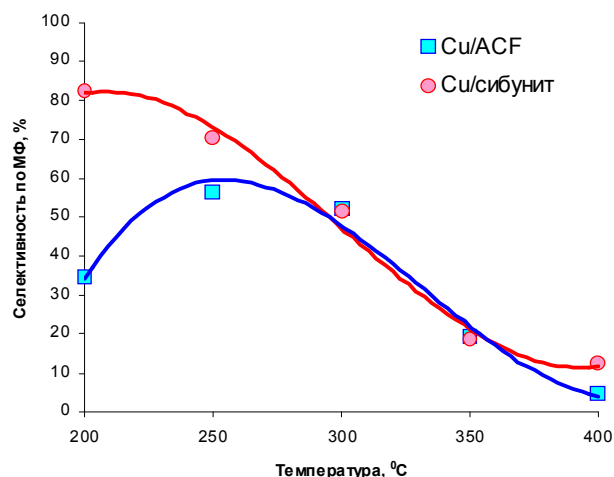


Рис. 5. Зависимость селективности по метилформиату от температуры в присутствии катализаторов 5%Cu/Сибунит и 5%Cu/ACF.

В области высоких температур увеличивается доля побочных реакций разложения МФ. Наличие в газе монооксида углерода и водорода, а также метана и диоксида углерода свидетельствует о протекании реакций разложения метилформиата (8,9,12).

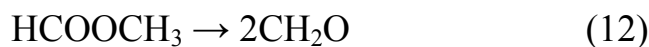


Табл.3 Активность медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей в процессе дегидрирования метанола.

Носитель	T, °C	A, гMeOH/гCu·ч
УНТ-1	300	11.8
УНТ-2	250	7.6
УНТ-3	350	10.2
ACF	300	125.9
Сибунит	350	23.9

Увеличение количества метанола в жидких продуктах в области высоких температур и наличие монооксида углерода в газообразных продуктах свидетельствует о протекании реакции декарбонилирования.

В присутствии катализатора Cu/сибунит конверсия метанола монотонно возрастает до температуры 350°C (рис. 4), достигая значения 63%, при одновременном снижении селективности (рис.5) по метилформиату от 82 до 18%. Анализ состава продуктов позволяет сделать вывод, что в присутствии медьсодержащего катализатора на основе сибунита протекают реакции (2),(5), (7-9).

Образование формальдегида при температурах 250-400°C на катализаторе Cu/ACF позволяет говорить о возможности в дальнейшем оптимизировать эту систему для получения этого ценного продукта.

Максимальные значения активности для медьсодержащих каталитических систем на основе углеродных носителей в процессе конверсии метанола

Табл. 4. Значения наблюдаемой энергии активации реакции дегидрирования метанола

Носитель	E _a , кДж/моль
ACF	39±2
Сибунит	22±1
SiO ₂ *	63

* Toshiaki Sodesawa // Dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion exchange method // Journal of Catalysis Volume 102, Issue 2, December 1986, Pages 460–463

наблюдаемые энергии активации. Значение рассчитанных величин приведено в таблице 4, для сравнения приведены литературные данные.

представлены в табл.3

Для оценки значений наблюдаемой энергии активации реакции дегидрирования метанола были получены зависимости состава продуктов от времени контактирования при различных температурах.

Далее, по уравнению Аррениуса рассчитывали

Таким образом, использование структурированного углеродного волокна в качестве носителя в медьсодержащей системе приводит к снижению энергии активации реакции дегидрирования метанола и повышению активности по сравнению с известными литературными данными, что позволяет сделать вывод о целесообразности его применения в процессе синтеза метилформиата.

Конверсия этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей

С целью оценки эффективности синтезированных каталитических систем в процессе превращения этанола были исследованы образцы на основе углеродных материалов АСФ и Сибунит.

В присутствии углеродных материалов (АСФ и Сибунит) конверсия этанола в области высоких температур не превышала 2%. Для медьсодержащих (5% масс.) каталитических систем установлено, что с ростом температуры степень превращения этанола увеличивается при температуре 400⁰С и достигает значения 43% для каталитической системы на основе АСФ и 92% для системы на основе сибунита (рис. 6).

Образование ацетальдегида (АА) в присутствии исследованных образцов наблюдается во всем интервале исследованных температур (табл. 5-6). Селективность процесса максимальна при 200⁰С для образца на основе сибунита и составляет более 94% (рис.7).

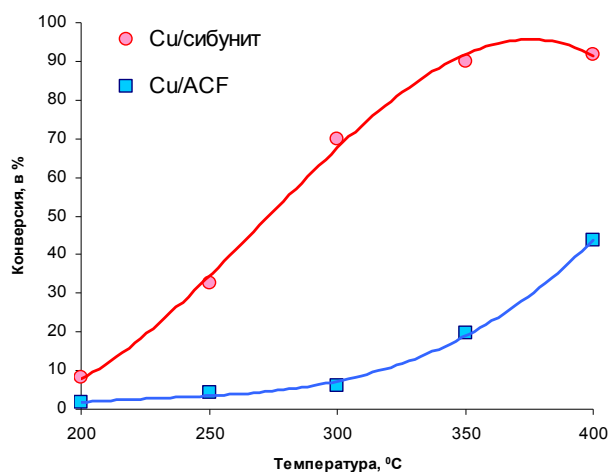


Рис. 6. Зависимость конверсии этанола от температуры в присутствии катализаторов Cu/сибунит и Cu/АСФ.

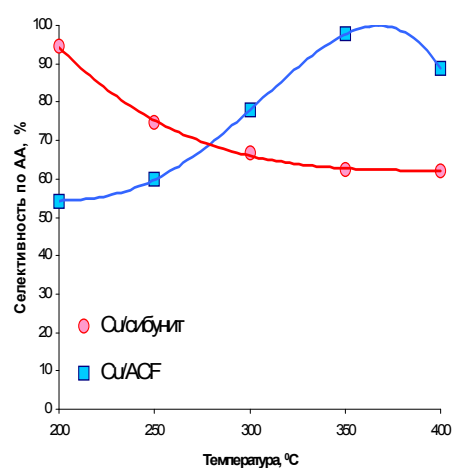
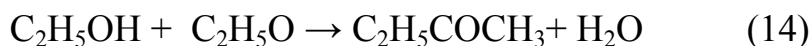
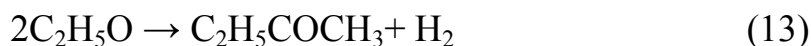


Рис. 7. Зависимость селективности по ацетальдегиду от температуры в присутствии катализаторов Cu/сибунит и Cu/АСФ.

Снижение селективности с увеличением температур отмечается для системы на основе сибунита, что связано с протеканием последовательных реакций превращения АА, т.е. образованием МЭК (13,14) и ЭА(15):



Меньшая селективность по ацетальдегиду в области низких температур по сравнению с образцом на основе сибунита наблюдается в присутствии медьсодержащего катализатора на основе углеродных волокон, что связано с последовательной реакцией образования этилацетата (14) (табл. 6). С ростом температуры для всех изучаемых каталитических систем увеличивается доля реакций разложения (16,17), что соответственно приводит к дальнейшему снижению селективности.



Табл. 5. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии 5%Cu/сибунит

T, °C	Жидкие прод. % масс.						Газ. прод. % об.				
	AA	EtOH	ДЭЭ	H ₂ O	ЭА	МЭК	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
200	7.14	86.57	0.16	5.85	-	-	99.91	-	0.09	-	-
250	23.14	65.03	0.23	6.48	3.21	0.86	99.93	-	0.07	-	-
300	51.56	29.93	0.79	6.15	5.35	2.19	99.85	0.06	0.04	0.04	-
350	63.26	13.89	1.78	6.00	4.85	2.11	99.36	0.28	0.22	0.14	-
400	67.87	10.08	1.61	6.52	4.18	2.46	98.54	0.55	0.39	0.30	0.21

AA-ацетальдегид EtOH-этанол, ДЭЭ-диэтиловый эфир, ЭА-этилацетат, МЭК- метилэтил кетон

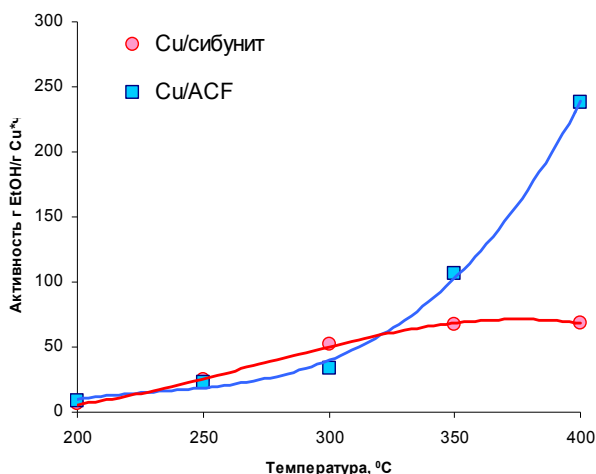


Рис. 6. Зависимость активности медьсодержащих каталитических систем на основе различных носителей

Расчет активности (рис.6) медьсодержащих каталитических систем показал, что катализатор на основе ACF при температуре выше 350°C проявляет значительно большую активность. Активность катализатора Cu/ACF составляет 237 гEtOH/гCu·ч. В области более низких температур активности катализаторов сопоставимы.

Такую зависимость активности медьсодержащих катализаторов различной природы от

температуры можно объяснить более равномерным распределением и меньшим размером частиц активного компонента на поверхности АСF по сравнению с сибунитом, что в дальнейшем было подтверждено методом СЭМ.

Табл. 6. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии 5%Cu/АСF

Т, °С	Жидкие прод. % масс						Газ. прод. % об.				
	АА	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	H ₂	СО	СО ₂	СН ₄	С ₂ Н ₄
200	0.83	93.35	0.74	4.62	-	-	100	-	-	-	-
250	2.24	90.71	0.45	5.81	-	-	100	-	-	-	-
300	4.45	89.58	0.71	4.96	-	-	89.53	6.92	-	3.54	-
350	17.21	75.53	0.46	6.05	-	-	97.99	1.34	-	0.29	0.11
400	35.62	54.22	0.71	6.05	0.14	0.45	94.47	4.35	0.03	0.76	0.11

Снижение активности при высоких значениях температуры в присутствии катализаторов на основе сибунита вероятно вызвано агломерацией частиц меди. Максимальный выход целевого продукта АА в процессе дегидрирования этилового спирта составил 57% при температуре 400°С в присутствии

Табл. 7. Активность медьсодержащих каталитических систем на основе различных носителей в процессе конверсии этанола

Носитель	Т °С	А, гEtOH/гCu·ч
Сибунит	400	68
АСF	400	237

Табл. 8. Наблюдаемые энергии активации реакции дегидрирования этанола

Носитель	Е _а , кДж/моль
АСF	28±1
Сибунит	53±2
SiO ₂ *	55
Al ₂ O ₃ *	85

* Petr Chládek. «Catalytic Separation of Pure Hydrogen from Synthesis Gas by an Ethanol Dehydrogenation» // Acetaldehyde Hydrogenation Loop. Waterloo, Ontario, Canada, 2007. p. 118

медьсодержащей каталитической системы на основе сибунита.

Таким образом, медьсодержащие катализаторы на основе углеродных материалов проявили активность в процессе превращения этанола. Катализатор на основе углеродного волокна более селективен в процессе синтеза ацетальдегида, а исходя из показателя производительности наиболее эффективным (табл.7). Активность катализатора Cu/АСF более чем в 3 раза превышает показатель каталитической системы на основе сибунита.

Для определения наблюдаемой энергии активации реакции дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида были получены зависимости состава

продуктов от времени контактирования при различных температурах. Далее, исходя из определенных по графикам значениям констант скоростей, по уравнению Аррениуса рассчитывали наблюдаемые энергии активации.

Значения рассчитанных величин приведены в таблице 8. Для сравнения приведены значения кинетических параметров для катализаторов на основе оксидных носителей. Полученные результаты свидетельствуют о большей активности активного компонента катализатора на основе активированного углеродного волокна (ACF).

Физико-химические исследования катализаторов

С целью получения информации о структуре углеродных носителей и распределении частиц меди на его поверхности был проведен анализ образцов методом СЭМ (рис. 7 - 5%Cu/ACF, рис. 8 – 5%Cu/сибунит). Рисунок 7а,б позволяет увидеть структурированность медьсодержащего катализатора на основе ACF, рис. 7г - равномерное распределение активного компонента на поверхности катализатора. Изображение 7в показывает внутреннюю структуру филамента, который представляет собой трубку. Средний размер частиц меди составляет ≈ 30 нм.

Из данных СЭМ для катализатора 5%Cu/Сибунит (рис.8) следует, что из-за сложной структуры частицы носителя активный компонент располагается хаотически.

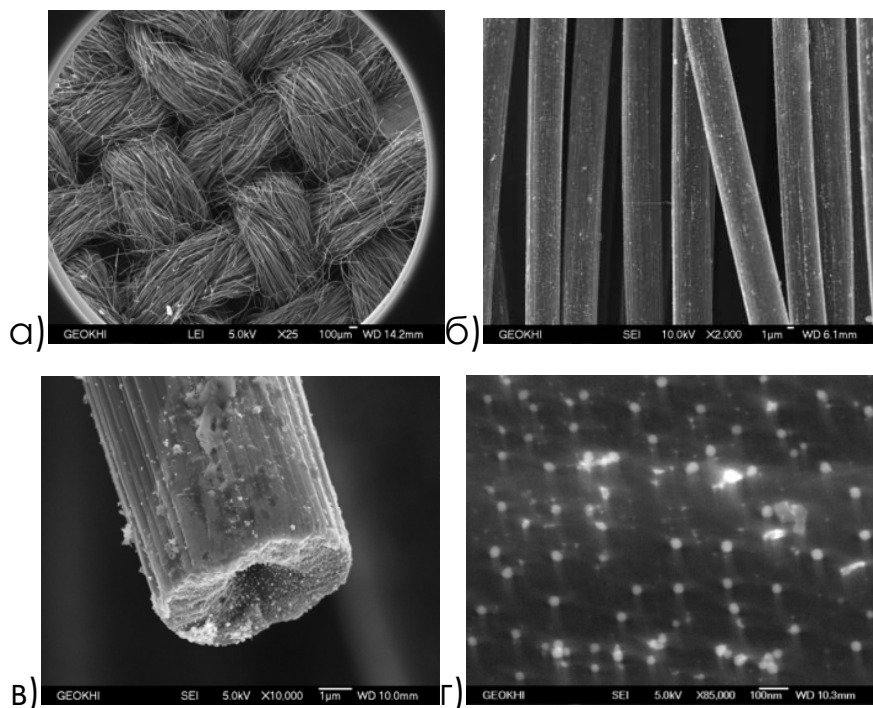


Рис. 7. СЭМ образца 5%Cu/ACF: а),б) структура катализатора, в) филамент в разрезе, г) распределение активного компонента на поверхности носителя.

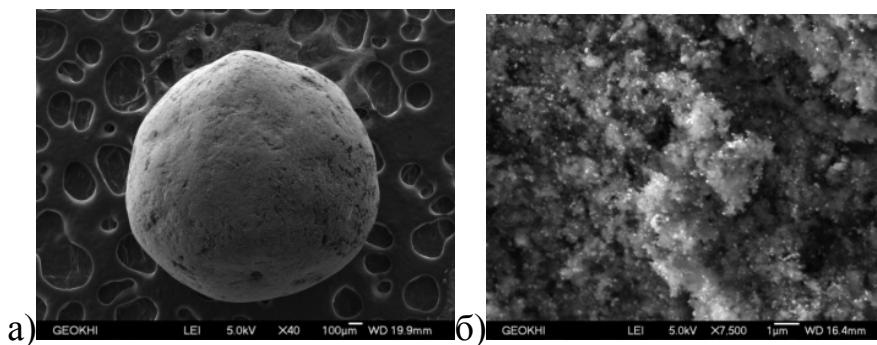


Рис. 8. СЭМ образца 5%Cu/Сибунит: а) гранула сибунита, б) распределение активного компонента на поверхности гранулы сибунита.

Для того чтобы определить какие изменения происходят с активным компонентом в ходе реакции дегидрирования, был проведен анализ образца катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

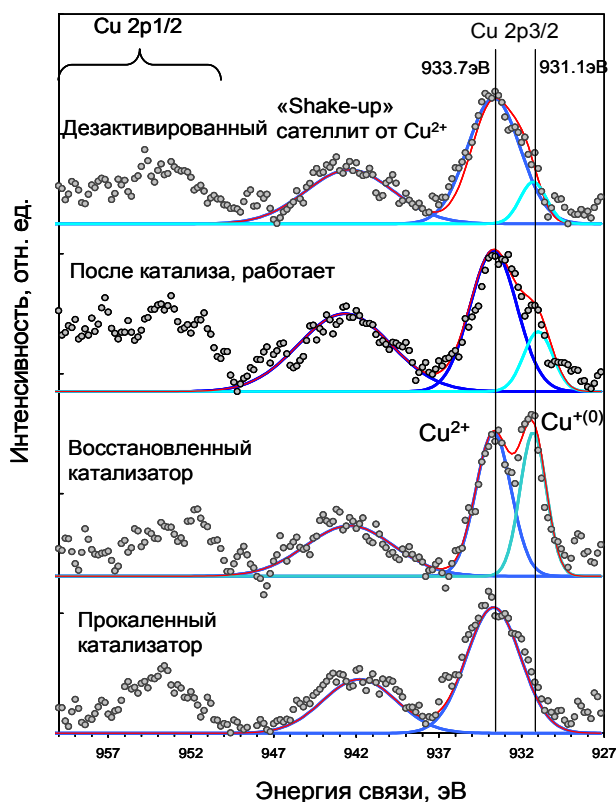


Рис. 9 РФЭ - спектры образцов 5%Cu/ACF

Согласно представленным данным (рис. 9) при восстановлении катализатора происходит переход Cu^{2+} в $\text{Cu}^{0(+)}$. Данным методом определение более точной степени окисления Cu в восстановленном образце невозможно в связи с близким расположением пиков Cu^0 и Cu^+ . Восстановление сопровождается агломерацией Cu-содержащей фазы, о чем свидетельствует уменьшение атомного отношения Cu2p/C1s (0.010). В ходе реакции происходит реокисление меди и интенсивность сигнала $\text{Cu}^{0(+)}$ существенно снижается. В спектре образца после катализа сигнал $\text{Cu}^{0(+)}$ присутствует как слабо выраженное плечо со стороны меньших энергий связи от основного пика Cu^{2+} . Окисление меди в ходе реакции, судя по всему, сопровождается редиспергированием, внедрением кислорода в решетку металлической меди, что приводит, по-видимому, к распаду металлических частиц, образовавшихся на стадии восстановления. Об этом свидетельствует заметное увеличение атомного соотношения Cu2p/C1s (0.0161), которое после

реакции практически достигает исходного значения. Соответственно переход $\text{Cu}^{0(+)}$ в Cu^{2+} сопровождается потерей активности катализатора.

Для точного определения степени окисления каталитически активной меди в изучаемом процессе был проведен рентгенофазовый анализ образца 5%Cu/ACF. На РФА спектре образца 5%Cu/ACF обнаружены пики, соответствующие Cu^+ . Частиц активного компонента в виде Cu^0 не наблюдаются, даже в восстановленном образце.

В четвертой главе предложено техническое решение для процесса конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов с использованием углеродных активированных волокон в виде реактора малого объема на примере процесса дегидрирования этанола. Учитывая ограниченный объем доступной информации о технических решениях при работе с ACF в реакторах проточного типа, было решено использовать опыт авторов [2], применивших в своей работе данный углеродный материал в процессе жидкофазного гидрирования (рис 10).

Таким образом, реактор представляет собой своеобразный «конструктор», состоящий из нескольких съемных частей:

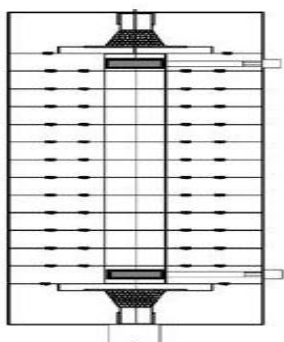


Рис. 10. Реактор жидкофазного гидрирования с использованием в качестве носителя катализатора углеродного волокна (ACF)

- 1) верхнего и нижнего оголовий,
- 2) ламинатора
- 3) диффузоров
- 4) сеток, на которых располагается катализатор,
- 5) прижимных колец,
- 6) скрепляющих шпилек.

Численный эксперимент по конечно-элементному моделированию реактора проходил в несколько этапов, в ходе которых было задействовано два типа программного обеспечения. В системе автоматизированного проектирования SolidWorks была построена трехмерная модель реактора с учетом геометрических особенностей и способов крепления отдельных деталей (рис. 11).

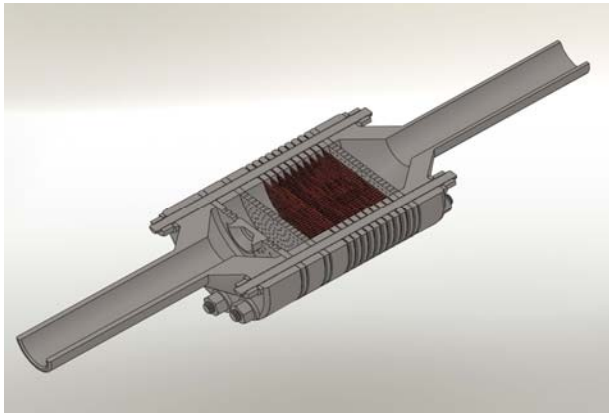


Рис.11 Трехмерная модель реактора в разрезе

Реактор:

Высота - 91 мм,
 Внешний диаметр - 80 мм,
 Внутренний диаметр - 50 мм
 Высота кольца - 3 мм
 Толщина стенок патрубков - 2 мм
 Крепления - шпилька М6
 Материал – сталь 08Х18Н10Т

Расчет реактора проводили методом конечных элементов в трехмерной нестационарной постановке. Для описания процесса течения паров этанола в реакторе решались следующие уравнения.

Трехмерные уравнения движения (уравнения Навье-Стокса):

$$(18) \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \mu \nabla^2 \vec{v},$$

где $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$, i, j, k – единичные векторы по осям x, y, z , $\mathbf{v}=(u,v,w)$ – вектор скорости, ρ – плотность паров этанола, p – давление паров этанола, t – время, \vec{F} – вектор внешних сил (в том числе сила тяжести).

К уравнениям Навье-Стокса присоединяется уравнение неразрывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (19)$$

Для определения температуры решается уравнение энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x c_p T) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y c_p T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z c_p T) = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

где c_p – удельная теплоемкость паров этанола [Дж/кг·К], T – температура реактора [К], K – теплопроводность паров этанола [Вт/м·К].

С целью расчета перепада температур и давлений в реакторе геометрическая модель была импортирована в программный комплекс ANSYS, в котором была

построена конечно-элементная сетка. Вычислительная сетка была измельчена для получения более качественной картины распределения температур в областях поглощения тепла.

На следующем этапе ставились соответствующие начальные и граничные условия, обусловленные экспериментальными данными, полученными для каталитической системы 5%Cu/ACF. Предполагалось, что в начальный момент времени температура реагента на входе в реактор имела температуру 350°C. На входе в реактор была задана скорость потока 0.018 м/с (соответствует объемному расходу реагента в газовой фазе 6.5 л/ч). Были заданы свойства реагента - водно-этанольной смеси (93% этанол, 7% вода). На сетках реактора задавалось поверхностное поглощение тепла в размере 1.78 кДж/ч на одну сетку (слой катализатора), соответствующее эндотермическому эффекту реакции при температуре 350°C.

Результаты вычислительного эксперимента отображены в виде диаграмм распределения температур и скоростей потока (рис.12,13).

Результат расчета показывает, что перепад температур в реакторе составляет не более 2 градусов. Максимальная скорость потока составила 8,5 см/с.

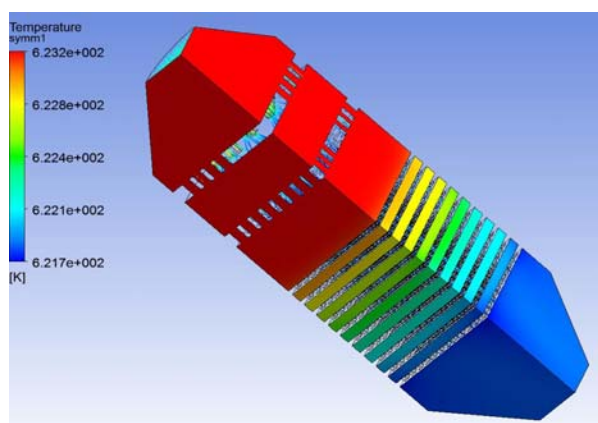


Рис. 12 Распределение температур (градусы Кельвина) в модели реактора

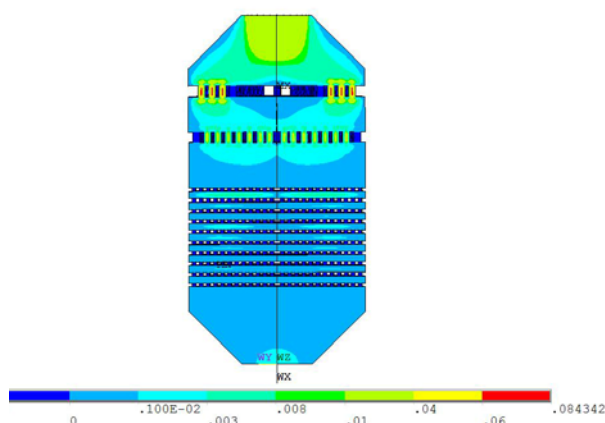


Рис.13 Распределение скоростей потока.

С целью исследования влияния расстояния между слоями катализатора, образующегося из-за сеток, предназначенных для их удержания, на процесс конверсии этанола, были проведены испытания в лабораторных условиях. Расстояние 3 мм моделировали при помощи кварцевых колец, между которыми помещался катализатор, в лабораторном реакторе. Результаты эксперимента показали, что наличие расстояния между слоями катализатора не влияет на процесс превращения этанола.

С целью определения прочностных характеристик представленной модели реактора был рассчитан коэффициент запаса прочности при возможном избыточном давлении на стенки реактора. Расчет показал, что при давлении 10 МПа наибольшие напряжения достигаются на стенках патрубков. Однако, они меньше предела текучести стали при коэффициенте запаса прочности 1.25.

Таким образом, предложенная конструкция реактора может быть использована для проведения газофазных процессов при давлении до 10 МПа с использованием катализаторов на основе тканых углеродных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование процессов конверсии метилового и этилового спиртов на Cu катализаторах, нанесенных на новые типы углеродных носителей: активированные углеродные волокна (ACF), углеродные нанотрубки (УНТ) и промышленный углеродный носитель сибунит.

2. Установлено, что медьсодержащие катализаторы на основе УНТ целесообразно использовать в процессе конверсии метилового спирта для получения синтез-газа. Катализаторы на основе активированного углеродного волокна (ACF) наиболее эффективны в дегидрировании метилового и этилового спирта для синтеза метилформиата и ацетальдегида соответственно.

3. Определены оптимальные условия проведения процессов дегидрирования метанола и этанола. Катализатор 5%Cu/ACF позволяет получать метилформиат с селективностью 52.2% и конверсии метанола 18.6% при 300°C. Селективность в получении ацетальдегида достигает 98% при конверсии этанола 19.6%, и оптимальной температуре процесса 350°C.

4. Установлена структура активных центров катализатора 5%Cu/ACF. С использованием комплекса физико-химических методов, включающих СЭМ, РФЭС, РФА и ССМ, показано, что каталитически активной фазой являются наночастицы оксида меди (I). Использование активированного углеродного волокна в качестве носителя позволяет получить наночастицы Cu_2O с узким распределением по размерам (25-30 нм).

5. Предложено химико-технологическое решение процесса конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов с использованием катализаторов на основе тканых углеродных материалов. Показано, что применение реактора предложенной конструкции для процесса синтеза ацетальдегида позволяет минимизировать температурные и концентрационные градиенты и повысить эффективность процесса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Егорова Е.В., Бокарев Д.А. «Закономерности превращения метанола в присутствии катализаторов на основе на основе углеродных носителей» Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 4 с. 28-39.
2. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Бокарев Д.А., Парастаев А.С. «Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медь нанесенных углеродных катализаторов» Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 6, с 20-23.
3. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Парастаев А.С., Бокарев Д.А. Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А. «Влияние предварительного окисления углеродного носителя на активность нанесенного медьсодержащего катализатора дегидрирования этанола», Вестник МИТХТ, 2014, т. 9, № 5, с 37-43.
4. Bokarev D.A., Egorova E.V. «Conversion of ethanol over copper-bearing catalysts», XVIII International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-18», Malta, 16-19 may 2008, p.212-213.
5. Бокарев Д.А., Пономарева Е.А., Егорова Е.В. Изучение процесса дегидрирования этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов. 3-я Молодежная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии - 2009» Москва, 13-14 ноября 2009 г.
6. Боровик К.А., Бокарев Д.А., Егорова Е.В. Закономерности превращения метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов. 3-я Молодежная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии - 2009» Москва, 13-14 ноября 2009г.
7. Бокарев Д.А., Егорова Е.В. «Перспективы использования новых видов углеродных материалов в качестве носителей катализаторов конверсии низших алифатических спиртов». 13 международная научно-техническая «Научоемкие химические технологии - 2010» Суздаль, 28 июня – 2 июля 2010г., стр 133.
8. Бокарев Д.А., Егорова Е.В. «Влияние углеродных носителей медьсодержащих катализаторов на процесс дегидрирования этанола», Молодежная научно-техническая конференция «Современные проблемы катализа и нефтепереработки» посвященная 100-летию Н.С. Печуро, Москва, 20-21 октября 2010 г.
9. Е.А. Пономарева, Е.В. Егорова, Д.А. Бокарев, Л.Л. Киви-Минскер “Наноструктурированные углеродные системы для гетерогенного катализа”, Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия», Казань, 24-26 октября 2011 г.

10. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Айрапетян Г.А., Бокарев Д.А. Кинетические закономерности процесса дегидрирования этанола в присутствии медьсодержащих структурированных катализаторов // тез. докл. конференции «Наукоемкие химические технологии 2012» 21 – 23 мая 2012 года. Тула – Ясная Поляна. 2012 г.
11. D.A. Bokarev, E.V. Egorova, E.A. Ponomareva, A.V. Dol, A.D. Ivanov “Microreactor design for the process of ethanol dehydrogenation” XX International conference of chemical reactors “Chemreactor-20”, 3-7 December 2012, Luxemburg, pp 97-98.
12. E. Ponomareva, E. Egorova, A. Parastayev, E. Peresyphkina, D. Bokarev, “Copper supported carbon catalysts for ethanol dehydrogenation”, EuropaCat-XI, Lyon, France, 1-6 September 2013, p 210.
13. Бокарев Д.А. Пономарева Е.А. «Дегидрирование C_2H_5OH на структурированном катализаторе «Cu/углеродное волокно» - дизайн нового типа реакторов» // тез. докл. VI Молодежной конференции ИОХ РАН, посвященной 80-летию института, 16-17 апреля 2014 г.
14. D.A. Bokarev, E.A. Ponomareva, E.V. Egorova, «Dehydrogenation of low aliphatic alcohols on copper supported structured catalyst», MCMC-2014, Moscow, 13-19 September 2014, p 125.

Список цитируемой литературы

1. Трусков А.И. «Дегидрирование метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы» // Дисс...канд. хим. наук, Москва, 2005, 198 с.
2. Kiwi-Minsker L., Joannet E., Renken A. «Loop reactor staged with structured fibrous catalytic layers for liquid-phase hydrogenations» // Chemical Engineering Science. №59, 2004, pp. 4919-4925

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.740.11.5111 «Разработка новых направлений каталитической конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов» в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность проф. Федеральной политехнической школы Лозанны - Киви Л.Л. за помощь и оказанную поддержку.