

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

На правах рукописи

**Бокарев Дмитрий Алексеевич**

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

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
Кандидат технических наук  
Егорова Екатерина Владимировна

Москва 2015

## Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор .....	11
1.1. Метанол.....	11
1.1.1. Производство метанола.....	11
1.1.2. Дегидрирование метанола.....	13
1.1.3. Термодинамика процесса дегидрирования метанола.....	16
1.1.4. Кинетические закономерности процесса дегидрирования метанола .....	19
1.1.5. Катализаторы дегидрирования метанола в метилформиат .....	21
1.1.6. Катализаторы дегидрирования метанола в формальдегид .....	25
1.2. Этанол.....	34
1.2.1. Производство этанола.....	34
1.2.2. Дегидрирование этанола .....	38
1.2.3. Термодинамика процесса дегидрирования этанола. ....	41
1.2.4. Кинетика процесса дегидрирования этанола .....	43
1.2.5. Катализаторы синтеза ацетальдегида .....	45
1.3. Углеродные материалы.....	48
1.3.1. Физико-химические свойства углеродных материалов .....	48
1.3.2. Графит .....	49
1.3.3. Активные угли.....	50
1.3.4. Композиционный пористый углеродный материал сибунит .....	52
1.3.5. Углеродные нанотрубки и нановолокна.....	54
1.3.6. Катализаторы на основе углеродных материалов .....	60
1.4 Реактора для структурированных катализаторов .....	65
2. Экспериментальная часть.....	69

2.1. Методика проведения экспериментов .....	69
2.1.1. Описание экспериментальной установки.....	69
2.1.2. Анализ продуктов.....	71
2.1.2.1. Анализ жидких продуктов .....	71
2.1.2.2. Анализ газообразных продуктов.....	73
2.1.3. Методика синтеза углеродных волокон.....	75
2.1.4. Деметаллизация углеродных волокон.....	76
2.1.5. Методика приготовления катализаторов.....	77
2.2. Физико-химические методы исследования катализаторов.....	79
2.2.1. Исследование поверхности медьсодержащих катализаторов методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ).....	79
2.2.2. Исследование поверхности катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	82
2.2.3. Исследование катализаторов методом РФЭС.....	84
2.2.4. Исследование катализаторов методом РФА .....	85
3. Результаты и их обсуждение.....	86
3.1. Исследование закономерности конверсии метанола.....	86
3.1.1. Конверсия метанола в присутствии металлсодержащих углеродных нанотрубок .....	86
3.1.2. Конверсия метанола в присутствии углеродных носителей .....	89
3.1.3. Конверсия метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей .....	90
3.1.3. Кинетические закономерности дегидрирования метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей.....	96
3.2. Исследование закономерностей конверсии этанола .....	97
3.2.1. Конверсия этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей .....	97

3.2.2 Кинетические закономерности процесса дегидрирования этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных материалов. ....	101
3.3. Физико-химические исследования катализаторов .....	104
3.3.1. Исследование поверхности методом сканирующей зондовой микроскопией (ССМ).....	104
3.3.2. Исследование поверхности каталитических систем методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) .....	105
3.3.3 Исследование каталитических систем методом РФЭС (XPS).....	107
3.3.4 Исследование каталитических систем методом РФА .....	108
4. Техническое оформление процесса конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов. ....	109
4.1 Конструкция реактора .....	109
4.2 Температурные и гидродинамические характеристики реактора.....	112
4.3 Прочностные характеристики реактора.....	115
5. Выводы .....	119
6. Список сокращений и условных обозначений .....	120
7. Список литературы .....	121

## Введение

Катализаторы и каталитические технологии являются сегодня структурообразующей основой современной химической, нефтехимической, фармацевтической и других отраслей промышленности. Разработку гетерогенных катализаторов, проводят, одновременно модифицируя химический состав и оптимизируя его пористую структуру, которая наряду с химическим составом является важным фактором, определяющим активность контактной массы. Кроме того, помимо высокой активности и селективности, предъявляется ряд других требований: термическая стабильность, прочность, однородность, хорошая воспроизводимость [1].

В настоящее время широкое применение в гетерогенном катализе находят нанесенные катализаторы. Их использование позволяет увеличить поверхность активного компонента катализатора, экономит дорогостоящие вещества (например, Pt, Pd, Ag), предотвращает спекание активного компонента при высоких температурах, удлиняет срок работы катализатора, а в ряде случаев стабилизирует его в определенной химической форме. Носитель должен обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, позволяющей удерживать на своей поверхности активный компонент [2].

Процессы с использованием в качестве носителей углеродных материалов охватывают практически весь спектр известных каталитических реакций, ввиду их специфических свойств и доступности [3]. Они выделяются среди других материалов многообразием источников сырья и богатством возможных морфологий. По каталитическим свойствам системы на основе углеродных материалов часто превосходят катализаторы на оксидных носителях. Однако в настоящее время промышленность выпускает ограниченный ассортимент пористых углеродных материалов, используемых в качестве носителей. В основном это активные угли каменноугольного или растительного происхождения, но их применение ограничено микропористой структурой, которая не является оптимальной для многих каталитических процессов. Кроме

того, использование активных углей в промышленных каталитических системах в ряде случаев затруднено высоким содержанием в них минеральных примесей и серы, а также низкими прочностными характеристиками. В связи с этим для современных каталитических технологий требуются углеродные материалы с новым сочетанием свойств и гораздо более крупными и регулируемыми порами, чем у существующих традиционных углеродных материалов [4]. Одним из таких материалов является углерод-углеродный композиционный материал сибунит, разработанный в Новосибирском институте катализа им. Борескова СО РАН. Сибунит сочетает в себе достоинства графита (химическую стабильность и высокую электропроводность) со свойствами активных углей (высокой удельной поверхностью и сорбционной ёмкостью), что делает его привлекательным при использовании в качестве носителя [5].

Другим перспективным углеродным носителем является углеродное волокно, обладающее высокими адсорбционными свойствами. Также как и в случае сибунита, объем пор и параметры пористой структуры можно менять в зависимости от метода приготовления углеродного материала [5]. При этом углеродные волокна могут иметь разнообразную форму: нити, жгуты, ленты, войлок и др., - возможна даже их переработка в ткани [4].

Не менее важным направлением развития химической промышленности является разработка синтезов органических веществ, базирующихся на сырье не нефтяного происхождения. Актуальность данного направления связана с тем, что запасы нефти, являющейся основной сырьевой базой синтезов большинства органических веществ, по мнению многих аналитиков [6], истощаются. Такими соединениями, которые можно использовать в качестве альтернативного сырья могут стать низкомолекулярные алифатические спирты: метанол и этанол.

Метанол является сырьем для синтеза многих химических соединений, таких как формальдегид, уксусная кислота, этиленгликоль, и ряда других. Производство формальдегида в крупных масштабах обусловлено использованием его для получения ценных веществ, прежде всего формальдегидных смол, находящихся широкое применение в промышленности полимеров:

фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных и др. Получаемый таким образом формальдегид содержит большое количество воды, что в ряде процессов требует дополнительной стадии ее отделения [7]. Получать метанол из растительного сырья можно несколькими способами. Наиболее известные методы получения метанола из возобновляемого сырья: сухая перегонка из отходов деревообрабатывающей промышленности и биоконверсией морского фитопланктона. Поэтому актуальным в настоящее время является разработка альтернативных способов получения ценных органических продуктов, одним из которых может стать прямое дегидрирование метанола.

Производить этиловый спирт из растительного сырья в промышленных масштабах по экологически чистым технологиям из органических отходов и биомассы путём их конверсии ферментами микробного происхождения позволяет развивающаяся быстрыми темпами биотехнология. При этом растительная биомасса, роль которой в промышленном органическом синтезе постоянно увеличивается, является возобновляемым источником органического сырья. Возможность использования для биологической переработки отходов и побочных продуктов позволяет создавать практически безотходные производства. И в будущем при острой нехватке нефтяного сырья переработка «биоэтанола» в этилен, легкие олефины  $C_3$ - $C_4$ , сырьё для нефтехимического синтеза, а также в алкилароматические и ненасыщенные углеводороды изостроения – высокооктановые компоненты моторного топлива и водород станет реальной альтернативой переработке нефти [8,9].

Немаловажно то, что наряду с ценными органическими веществами, которые могут быть получены в процессе конверсии спиртов, одним из продуктов является водород.

**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.

**В ходе выполнения работы решались следующие задачи:**

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 катализаторов на основе углеродных материалов и определения возможности ее использования на установках малой мощности.

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

**Практическая ценность.** Разработаны эффективные медьсодержащие катализаторы на основе активированного углеродного волокна. Предложена конструкция ректора дегидрирования спиртов с использованием в качестве катализатора медьсодержащих углеродных волокон.

Работа выполнена на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Bokarev D.A., Egorova E.V. Conversion of ethanol over copper-bearing catalysts. XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18, Malta, 2008, p.212-213.
2. Бокарев Д.А., Пономарева Е.А., Егорова Е.В. Изучение процесса дегидрирования этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов. 3-я Молодежная научно техническая конференция «Научно-технические технологии - 2009» 13-14 ноября 2009 г.
3. Боровик К.А., Бокарев Д.А., Егорова Е.В. Закономерности превращения метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов. 3-я Молодежная научно техническая конференция «Научно-технические технологии - 2009» 13-14 ноября 2009 г.
4. Егорова Е.В., Бокарев Д.А. «Закономерности превращения метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей» Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 4 С. 28-39.
5. Бокарев Д.А., Егорова Е.В. «Перспективы использования новых видов углеродных материалов в качестве носителей катализаторов конверсии низших алифатических спиртов». 13 международная научно-техническая «Научно-технические технологии - 2010» Суздаль, 28 июня – 2 июля 2010г., стр 133.
6. 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.
7. 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 2011г.

8. 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. 2012г.
9. D.A. Bokarev, E.V. Egorova, E.A. Ponomareva, A.V.Dol, A.V. 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.
10. E.Ponomareva, E. Egorova, A. Parastaev, E. Peresykina, D. Bokarev, “Copper supported carbon catalysts for ethanol dehydrogenation”, EuropaCat-XI, Lyon, France, 1-6 September 2013, p 210.
11. 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, 20-26 с.
12. 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, посвященная 80-летию института, 16-17 апреля 2014
13. 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.
14. 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.

# 1. Литературный обзор

## 1.1. Метанол

### 1.1.1. Производство метанола

Метанол – один из наиболее важных продуктов органической химии. Стремительно растет его потребление, постоянно совершенствуются технологии получения, наращиваются производственные мощности. Главным образом метанол используется в качестве полупродукта в ряде промышленных синтезов. Основным потребителем является производство формальдегида. Кроме того, метанол применяется в качестве высокооктановой добавки к топливу [10], из него получают диметилформамид (ДМФА). Метанол широко применяется в газовой промышленности как реагент в борьбе с гидратообразованием и, частично, как реагент для осушки природного газа. Развивающимся в последнее время сектором потребления метанола является производство биодизельного горючего [11].

Одним из новых направлений переработки рассматривается использование метанола в производстве олефинов (МТО), спрос на которые во всем мире ежегодно возрастает.

Получение метанола из синтез-газа впервые было осуществлено в Германии в 1923 году. Тогда процесс проводился под давлением 10–35 МПа на оксидных цинк-хромовых катализаторах в интервале температур 320–400°C. Мощность первой промышленной установки не превышала 20 тонн в сутки, что не давало возможность говорить о каких либо серьезных промышленных объемах производства метанола.

До 60-х годов прошлого столетия метанол синтезировали только на цинк-хромовых катализаторах. Впоследствии были разработаны более активные катализаторы на основе оксидов меди и цинка, которые позволили смягчить условия синтеза: снизить давление до 4–15 МПа, а температуру – до 250°C, что упростило аппаратное оформление стадии синтеза и улучшило экономические показатели процесса.

В настоящее время около 80% мировых мощностей по производству метанола работают на природном газе. На сегодняшний день в мире преобладают четыре главных компании-лицензиара процессов получения метанола (Lurgi, ICI, Haldor Topsoe, Mitsubishi Gas Chemical).

Производство метанола из синтез-газа предполагает три основных этапа:

1. Риформинг, получение синтез-газа при помощи катализатора из обессеренного природного газа
2. Синтез метанола в присутствии Zn-Cu-Al катализатора,
3. Очистка метанола-сырца от воды.

Изменения, вносимые в существующие технологии, ориентированы на получение все больших объемов продукта, и крупнейшие из строящихся современных заводов позволяют выпускать 5 тыс. т метанола в день (1,75 млн. т в год).

Для производства метанола из природного газа сегодня существуют три основные разновидности риформинга.

- Первый из них – это «традиционный» риформинг при низком давлении, предполагающий использование природного газа, воды и воздуха.
- Второй – комбинированный риформинг, при котором линия обычно снабжается установкой разделения воздуха, отделяющей кислород, впоследствии подаваемый на вторичный реактор (автотермическое окисление). Главное преимущество комбинированного риформинга заключается в его эффективности при получении синтез-газа необходимого качества.
- Третий способ, оптимизированный процесс автотермического риформинга, также используемый в промышленности, предусматривает более сложную стадию риформинга, при которой исходное сырье нагревается за счет тепловой энергии вторичного реактора, что исключает необходимость применения топлива и, следовательно, повышает рентабельность производства.

Риформинг при низком давлении давно внедрен в промышленность и крайне положительно зарекомендовал себя. Тем не менее, большинство новых заводов мирового масштаба прибегают к комбинированному риформингу, а на нескольких

крупнейших предприятиях рассматривается возможность использования оптимизированного автотермического риформинга.

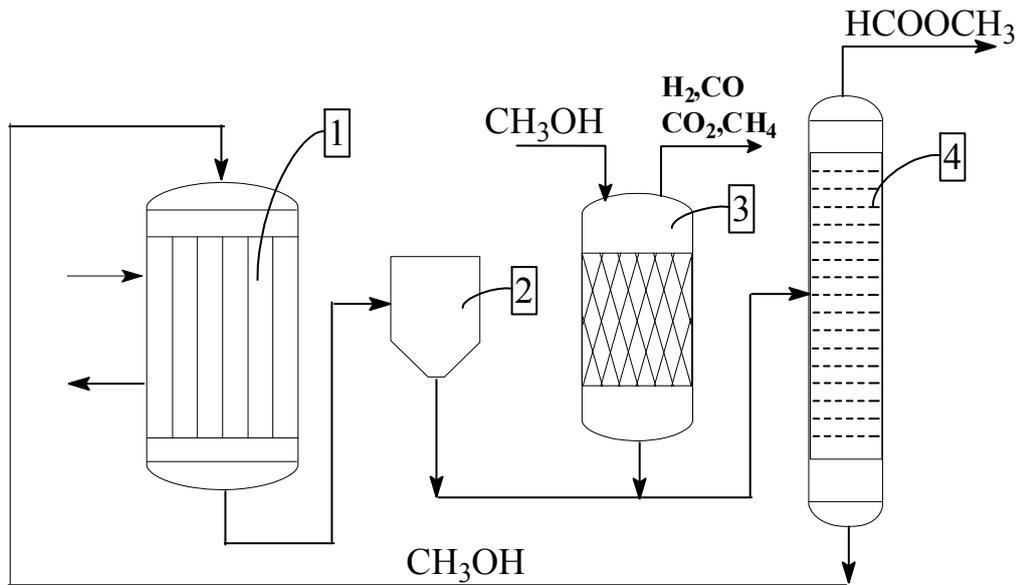
В настоящее время в России функционируют 9 производителей метанола суммарной мощностью более 4 млн. т, при загрузке мощностей около 90%. Только две компании располагают мощностями в 1 млн. т – ОАО «Метафракс» и ОАО «Тольяттиазот». При этом специализируются только на производстве метанола ОАО «Метафракс» и ООО «Сибметакхим». Остальные – ОАО «Тольяттиазот», ОАО НАК «Азот», ОАО «Акрон», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО «Щекиноазот» и ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов» – выпускают азотные удобрения, и метанол является полупродуктом при производстве аммиака. Производство метанола в России в последние годы стабильно растет на (5-6% в год), при этом более 50% производимого метанола идет на экспорт.

### 1.1.2. Дегидрирование метанола

Первое сообщение о дегидрировании метанола (1) в присутствии медьсодержащего катализатора с целью получения метилформиата относится к 20-м годам:



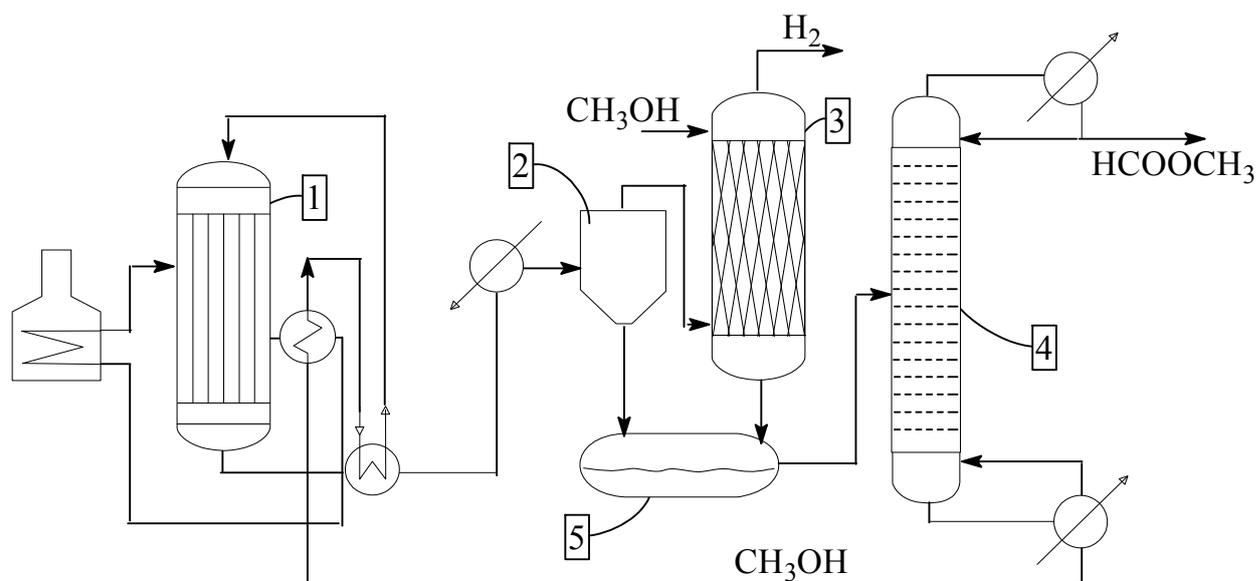
В патенте, полученном фирмой "Carbide and Carbon chemicals" отмечается, что получение метилформиата при использовании медьсодержащего катализатора протекает в газовой фазе при  $t = 190^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении и дает производительность по МФ 130г/л час. Позднее фирма "Mitsubishi Gas Chemicals" ("MGC") разработала усовершенствованный медьсодержащий катализатор, включающий Cu-Ir-Zn или Cu-Zn-Al. На рисунке 1 представлена принципиальная технологическая схема дегидрирования метанола в газовой фазе. Процесс осуществляется в реакторе с наружным обогревом.



**Рис 1.** Принципиальная технологическая схема дегидрирования метанола. 1-реактор; 2 - сепаратор; 3 - абсорбер; 4 - колонна.

Выходящий поток охлаждается и направляется в сепаратор. В адсорбере охлажденный метанол поступает сверху колонны, для полной регенерации низкокипящих продуктов. Газ, полученный из сепарационной колонны, содержит 90-92%  $\text{H}_2$ , 8-10%  $\text{CO}$ , следы  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Жидкие продукты из сепаратора и адсорбера поступают в колонну, где отделяется чистый метилформиат. Регенерированный метанол поступает в реактор. Процесс фирмы "MGC" использует метанол как сырье в готовом виде и отличается простотой. Наиболее селективным катализатором для дегидрирования метанола является медьсодержащий, который при  $300^\circ\text{C}$  превращает метанол в метилформиат с конверсией 63% и селективностью 68% [12].

Аналогичная схема получения метилформиата дегидрированием метанола представлена на рисунке 2:



**Рис 2.** Принципиальная технологическая схема получения метилформиата дегидрированием метанола. 1-реактор; 2-сепаратор; 3-абсорбер; 4-ректификационная колонна; 5- сборник метанола.

В патенте [13] приведен способ получения метилформиата, при котором метанол вступает в реакцию дегидрирования при контактировании его паров с медьсодержащим катализатором. Контакт получают спеканием основного карбоната меди с цементом. Дегидрирование метанола проводят при 100-400°C и объемной скорости метанола от 100 до 50000 ч<sup>-1</sup>, в присутствии инертного газоразбавителя.

В патенте [14] описывается способ получения HCOOCH<sub>3</sub> дегидрированием в газовой фазе метанола в присутствии катализатора, состоящего из CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соединений Na, причем весовое соотношение CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет от 95/5 до 75/25, а содержание Na 0,1 - 0,5%. Процесс проводится в диапазоне температур 140-280°C, давлении 1,0-10 атм., при скорости пропускания паров метанола 50-50000 ч<sup>-1</sup>. Предварительно катализатор прокалывают при температуре 450°C в течение 4ч. Максимальный выход МФ составил 34%.

Авторы [15] изучали процесс дегидрирование метанола в метилформиат на содержащих медь оксидах со структурой перовскита. В интервале 200 - 260°C основным продуктом является метилформиат, образующийся с селективностью 65% и выходом 29%. Такая селективность сохраняется в течение 2 часов.

Наряду с основной реакцией дегидрирования метанола (1) могут протекать и побочные реакции, такие как дальнейшее декарбонилирование метилформиата:



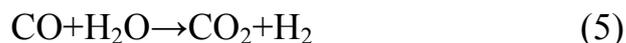
разложение метанола на CO и водород:



образование диметилового эфира:



паровая конверсия монооксида углерода:



Также [19] не исключается протекание реакции разложения метилформиата:

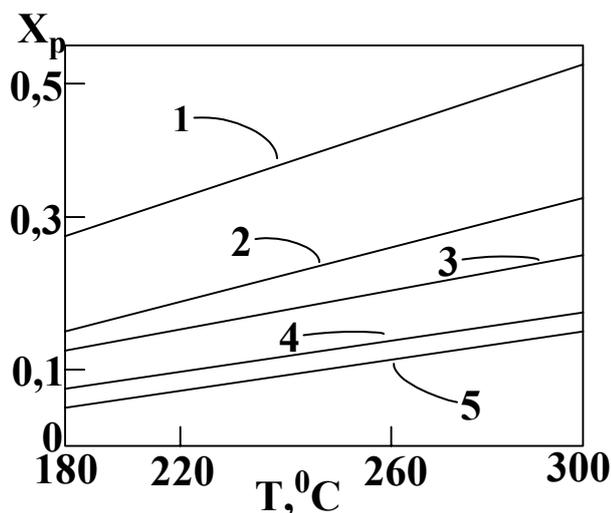


Степень протекания побочных реакций зависит от условий проведения процесса и от типа активного компонента катализатора. Активность медьсодержащего катализатора, как считают авторы [15], зависит от размеров кристаллитов, образующихся на поверхности носителя.

### 1.1.3. Термодинамика процесса дегидрирования метанола.

В [16] представлены результаты исследований по определению влияния параметров процесса получения метилформиата дегидрированием метанола его на равновесный выход.

Проведение реакции дегидрирования метанола в метилформиат наиболее благоприятно при давлении близком к атмосферному. При этом для определения оптимальных температурных пределов проведения процесса одного термодинамического анализа недостаточно. Повышение температуры будет все больше активизировать протекание побочных реакций, в частности реакций разложения метилформиата.



**Рис. 3.** Зависимость равновесной степени превращения метанола в метилформиат от температуры и давления 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,5 МПа, 3 – 1 МПа, 4 – 2 МПа, 5 – 3 МПа [17]

На рисунке 3 представлены зависимости равновесной степени превращения метанола в метилформиат от температуры и давления.

В [18] проведен термодинамический анализ, учитывающий протекание помимо основной реакции - дегидрирования метанола в метилформиат, ряда побочных. В частности, учитывалась возможность протекания реакции разложения метанола на монооксид углерода и водород, реакции декарбонилирования метилформиата, а также реакций дегидратации и паровой конверсии метанола. Расчеты показали, что константы равновесия побочных процессов существенно выше, чем целевой реакции, вследствие чего равновесная концентрация метилформиата в продуктах реакции мала. Проведение синтеза метилформиата дегидрированием метанола целесообразно только в присутствии высокоселективных катализаторов, причем выбор оптимальных температурных условий будет определяться свойствами этих катализаторов. При повышении температуры содержание метилформиата в равновесной смеси возрастает, однако вместе с тем увеличивается и скорость его разложения.

Изучались также способы и возможности использования особенностей процесса дегидрирования для управления селективностью процесса [19]. Важнейшим практическим результатом в проведенных авторами статьи исследованиях явилось то, что удалось установить возможность подавления распада метилформиата путем проведения процесса при высокой концентрации

метанола и/или метилформиата. Показано, что при использованных в экспериментах парциальном давлении метанола и высокой температуре (240°) распад метилформиата практически не наблюдался, вплоть до равновесной конверсии метанола, которая при 240°С составляет более 40%. Повышение конверсии метанола может быть достигнуто иным путем – с помощью отвода водорода из зоны реакции. Такой отвод может осуществляться при использовании современных мембранных технологий [19,20]. Для этой цели могли бы быть использованы, в частности, мембраны из сплава палладия с рутением. Закономерности диффузии через эти сплавы хорошо изучены, в то же время они являются и достаточно привлекательными для решения технологических задач. Однако, вариант использования палладий-рутениевых мембран в процессе дегидрирования метанола проблематичен ввиду того, что последние подвергаются дезактивации под воздействием СО, образующегося в побочной реакции разложения метилформиата. С целью решения данной проблемы проводились исследования и уже достигнуты некоторые результаты. Так, установлено, что при проведении реакции дегидрирования метанола на медьсодержащем катализаторе в реакторе специальной конструкции [19], диффузия водорода через палладий-рутениевую мембрану протекает стабильно, без дезактивации мембраны. Этот результат был получен даже при высоком (~20%) содержании СО в газовой смеси, хотя при пропускании через реактор потока водорода с примесью СО в отсутствие каталитической смеси проницаемость по водороду той же мембраны существенно уменьшалась уже при содержании СО в газовой смеси на уровне 1% по объему. В результате проведения мембрано-каталитического дегидрирования метанола в присутствии медьсодержащих систем были получены “сверхравновесные” концентрации метилформиата. При 240°С конверсия метанола в метилформиат составила 66%, тогда как равновесная конверсия метанола в метилформиат в заданных условиях составляла 48%. В целом, представленные результаты говорят о перспективности проведения дальнейшего поиска и исследований катализаторов процесса дегидрирования метанола.

#### 1.1.4. Кинетические закономерности процесса дегидрирования метанола

В [21] описаны результаты исследования кинетических закономерностей процесса дегидрирования метанола на промотированном Cu-Zn-Al катализаторе. Эксперименты проводили на лабораторной стеклянной установке с безградиентным реактором конструкции Г.П.Корнейчука. Для исследования применяли метанол, содержащий не более 0,05% H<sub>2</sub>O. Эксперименты проводили в токе азота, в интервале температур 180- 280°C при объемной скорости 7000-8000 ч<sup>-1</sup>. В газовой смеси после реактора, кроме азота, были обнаружены метанол, метилформиат, вода, H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. При определенной скорости разложения метилформиата в аппарат помещали раствор метилформиата, содержащий до 10% метанола. Концентрацию метилформиата в газе регулировали изменением температуры в термостате. Процесс, протекающий на Cu-катализаторе в указанных условиях, может быть описан следующими уравнениями:



Так как образующийся метилформиат тут же частично разлагается, действительную скорость его образования в условиях безградиентного реактора приравнивали сумме наблюдаемой скорости образования эфира и скорости разложения последнего. При этом считали, что равновесие реакции (7) в условиях проведения опытов полностью смещено вправо. Обратимость реакции (8) в данном исследовании не учитывалась.

Результаты опытов описываются эмпирическим уравнением 9:

$$r_2 = k_2 C_{MФ}^{0,5} \quad (9)$$

Энергия активации разложения метилформиата  $E_2 = 52,1$  кДж/моль.

С увеличением концентрации метанола в газовой смеси при различной температуре (220-280°C) скорость образования метилформиата возрастает.

Полученные данные хорошо описываются уравнением 10:

$$r_1 = k_1 C_{MeOH}^{0,85} \quad (10)$$

Энергия активации дегидрирования метанола до метилформиата, определена графически и составила  $E_1 = 25,1$  кДж/моль [21]. Сравнение энергий активации реакций (7) и (8) показывает, что снижение температуры способствует повышению селективности процесса. Так как снижение температуры приводит к снижению скорости образования метилформиата, оптимальная температура процесса может быть определена только при учете конкретных условий осуществления процесса.

Следует также учесть, что, поскольку  $E_2 > E_1$ , то теоретический оптимальный профиль температуры должен быть падающим, начиная с максимально возможной температуры для данного катализатора. В [22] отражены результаты исследования процесса превращения метилформиата на медьсодержащем катализаторе. Опыты проводили в микрокаталитической установке, в качестве сырья использовали смеси 0,32-5,45 % по объему метилформиата в гелии. Данные, полученные при проведении опытов по разложению метилформиата на СО и  $H_2$ , показали, что в области низких концентраций метилформиата (0,32-1,00 %об.) изменения конверсии и концентрации малы, т.е. наблюдаемый порядок реакции близок к единице. С учетом этого, по температурной зависимости степени превращения при малых концентрациях метилформиата была найдена кажущаяся энергия активации этой реакции. Она составила 59 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель составил 7,1 ( $c^{-1}$ ). Также описаны эксперименты по гидрированию метилформиата в метанол. Опыты проводили на катализаторе СМН-1, в качестве сырья использовали смеси метилформиата с водородом при содержании метилформиата от 1,16 до 5,4 % по объему.

При проведении опытов было отмечено, что при низкой начальной концентрации метилформиата и относительно низкой температуре ( $125^\circ C$ ), несмотря на значительный избыток водорода в исходной смеси, скорость разложения метилформиата намного выше скорости его гидрирования. С ростом начальной концентрации метилформиата процесс гидрирования метилформиата в

метанол начинает преобладать над его распадом на CO и H<sub>2</sub>. Из данных следует, что при селективном гидрировании метилформиата порядок реакции по метилформиату также близок к единице. Поэтому для определения энергии активации описываемой реакции была использована температурная зависимость константы скорости реакции первого порядка, как это было сделано для реакции распада метилформиата.

Энергия активации реакции гидрирования метилформиата составила 96 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя (по-видимому включающего парциальное давление водорода P<sub>H<sub>2</sub></sub>) составило  $\lg k^*_{0P_{H_2}} = 11,5c^{-1}$ .

Полученные закономерности сохраняют силу и в условиях дегидрирования метанола в метилформиат.

### **1.1.5. Катализаторы дегидрирования метанола в метилформиат**

Медьсодержащие катализаторы являются наиболее активными в реакции дегидрирования метанола [23]. Причем, медьсодержащие контакты, приготовленные методом ионного обмена, характеризуются большей активностью и селективностью, чем аналогичные системы, полученные методами пропитки и осаждения [23,24].

Активными катализаторами в реакции получения метилформиата являются также карбиды металлов: TiC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, WC [25], соединения рутения типа RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [26].

Испытаны медьсодержащие катализаторы, промотированные элементами IIIA и IVA группы периодической системы элементов Д.И.Менделеева [27]. В работе изучено влияние температуры на показатели процесса синтеза метилформиата при наличии различных промотирующих добавок. Введение промотора обеспечивает более высокую селективность каталитических систем. Наибольшей селективностью (96,1%) обладает каталитическая система Cu - Ti (атомное соотношение 1:0,1) При этом конверсия метанола составила 15,2%, выход целевого продукта 14,6%.

При использовании в качестве промотора диоксида циркония селективность составила 94-96% (170-180°C), выход метилформиата 17-25% при конверсии метанола 18-26% [28]. Выход метилформиата заметно увеличивается при использовании оксидного катализатора смешения Cu-Zn-Zr [18,19]. Однако активность этой системы быстро падает.

В [14] приведена каталитическая система на основе оксида меди и оксида хрома. После приготовления катализатор восстанавливают в токе водорода ( $5,0 \text{ ч}^{-1}$ ) при температуре 200°C в течение 8 часов. Использование этого контакта позволяет получить метилформиат с селективностью 70 - 90% при конверсии метанола 13-35% в зависимости от соотношения CuO :Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В СССР был разработан катализатор синтеза метилформиата [29], содержащий (% масс.): CuO - 53,6; ZnO - 26,3; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,5, промотированный K<sub>2</sub>O. Использование такого катализатора позволило получать метилформиат с селективностью 65 - 70% при производительности 3,2 - 4,8 г метилформиата с мл катализатора в сутки.

Авторами [30] запатентован катализатор, который также содержит CuO, ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако в качестве промоторов предлагаются B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>. Целью введения промоторов является увеличение производительности катализаторов по метилформиату. Предложен способ увеличения производительности (до 8.7 г МФ/Г<sub>кат</sub>) аналогичного Cu-Zn-Al контакта путем его промотирования оксидами церия и циркония [31].

В процессе дегидрирования метанола изучена активность катализаторов CuO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, и систем Cu/ZnO и Cu/CeO<sub>2</sub> [32]. Наиболее активным оказался медь-цинковый катализатор. Показано, что в ряду CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> активность катализатора снижается.

Изучено влияние кислотных свойств оксидов металлов на каталитическое действие меди [33]. Выделено нескольких групп оксидов, обладающих различными кислотно-основными свойствами.

1. Оксиды щелочных металлов повышают активность катализатора; при увеличении порядкового номера металла активность падает.

2. Оксиды щелочно-земельных металлов значительно повышают активность каталитической системы.

3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - его воздействие аналогично группе 2.

4. Амфотерные оксиды циркония, цинка, марганца, кремния несколько повышают активность катализатора.

5. Оксиды, способные восстанавливаться до металлов (Fe, Co, Ni, Pd, Bi, Ag), снижают активность контакта.

6. Кислотные оксиды различных элементов (P, Mo, W, V, B, Ti, Sn) отрицательно сказываются на активности катализатора.

Наилучшие результаты получены при добавлении в каталитическую систему амфотерного или слабокислого оксида, что авторы объясняют увеличением сродства катализатора к металлу. По-видимому, важным фактором при определении каталитической активности является оптимальное соотношение между кислотными и основными свойствами системы.

Небезынтересным является тот факт, что выраженными дегидрирующими свойствами обладают катализаторы, имеющие в своем составе рений. Так, процесс дегидрирования циклогексана осуществлен в присутствии рениевых катализаторов [34]. Отмечается высокая селективность ренийсодержащего катализатора в процессе дегидрирования этанола в уксусный альдегид, а из изопропилового спирта при 150-200°C получен ацетон, с выходом, близким к термодинамически возможному. В процессе дегидрирования первичных спиртов возможно образование эфиров [35]. Следовательно, целесообразно использовать ренийсодержащего катализатора в процессе дегидрирования метанола.

Известно, что носитель вносит в каталитическую активность определенный вклад, зависящий от типа реакции (химического превращения) и условий ее проведения. Кроме того, он может в той или иной степени реагировать с другими компонентами системы в процессе приготовления катализатора [36].

В связи с этим значительная часть исследований процесса синтеза метилформиата дегидрированием метанола посвящена проблемам изучения

свойств используемых носителей и их взаимодействию с компонентами каталитической системы.

В [24] показано, что в случае применения в качестве носителя  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  активность катализатора определяется размерами медных кристаллитов, образующихся на поверхности носителя. Образцы катализаторов готовили методом ионного обмена. При использовании  $SiO_2$  размеры кристаллитов меди наименьшие,  $TiO_2$  - наибольшие. Кроме того, каждый кристаллит обладает своей “продолжительностью жизни” в реакции. Системы на основе  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  не меняют активности на протяжении 5 часов, в то время как катализатор  $Cu-SiO_2$ , приготовленный методом пропитки, полностью теряет активность через 3,5 часа.

В [33] представлены результаты исследований, посвященных изучению влияния носителя на показатели процесса синтеза метилформиата. Из этих данных следует, что можно выделить несколько групп носителей:

- 1) кислотные ( $\gamma-Al_2O_3$ , цеолит 13X): способствуют образованию исключительно диметилового эфира;
- 2) слабо-кислотные (силикагель,  $\alpha-Al_2O_3$ ) дают оксид углерода;
- 3) инертные (карборунд, фарфор, кварц, пемза, стекло, углерод) способствуют образованию метилформиата.

Используемая в качестве катализатора медная стружка без носителя обнаруживает значительную активность в синтезе метилформиата, однако характеризуется низкой удельной поверхностью. При использовании непористого носителя может происходить отслаивание от него меди. Этот эффект может быть связан с миграцией и агрегацией частиц металла в процессе использования контакта [35].

В [33] использован медьсодержащий катализатор, приготовленный на основе  $SiO_2$  методом ионного обмена. Образцы содержали 0,23 - 4,0 % масс. меди. Максимальная селективность составила 75% при конверсии метанола 23%.

Известен патент [37] об использовании в синтезе метилформиата дегидрированием метанола медьсодержащей каталитической системы на основе портланд-цемента. Содержание носителя составило от 11 до 44 г цемента на 1

грамм-атом меди. Синтез метилформиата проводили при температуре 190-250°C. Селективность по метилформиату при испытании этих систем составила 43 -68 % при конверсии метанола 27 - 52 %.

В работе [18] в качестве носителей медь-цинксодержащих катализаторов использовали алюмокальциевые цементы для получения метилформиата. В качестве носителей были использованы цементы типа Галюмин, Галюмин Ц и Галюмин АОА, в состав активного компонента входили  $\text{CuO}$  – 40% масс.,  $\text{ZnO}$  – 30% масс., а также добавка диоксида циркония – 4% масс.. В присутствии данных катализаторов конверсия метанола достигала при 300°C 31%. Максимальный выход метилформиата достигал 14 – 16% .

Авторами [38] изучались медьсодержащие системы на основе различных носителей: TSM -  $\text{Na}[\text{Mg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$ , таениолит -  $\text{Li}[\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$ , гекторит -  $\text{Li}_{1/3}[\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$ , цеолит 13X -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , бентонит -  $\text{Na}_{1/3}[\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  .

Селективность по метилформиату изменялась от 0 при использовании цеолита и бентонита (при этом образуется диметилловый эфир) до 100% при использовании таениолита (конверсия метанола 7%) и TSM (конверсия - 38%) при температуре 220°C.

### **1.1.6. Катализаторы дегидрирования метанола в формальдегид**

В настоящее время практически весь формальдегид производят окислением метанола в присутствии серебряных или железно-молибденовых катализаторов [39]. Образующийся продукт представляет собой водный раствор формальдегида. В то же время, для синтеза ряда веществ необходимо использование безводного формальдегида, однако разделение смесей формальдегид-вода является сложной технической задачей [39,40]. В связи с этим в последнее время возрастает интерес к разработке катализаторов, эффективных в дегидрировании и/или окислении метанола в метилформиат.

Серебро и системы на его основе являются единственным примером катализаторов, которые проявляют активность, как в дегидрировании, так и в окислении метанола в формальдегид.

В качестве Ag-содержащих катализаторов дегидрирования метанола исследовали системы на основе массивного [41] и нанесенного серебра [42,43], а также различные сплавы серебра с металлами и неметаллами [44,45].

Авторы [41] сообщают, что наибольший выход формальдегида (84%) получали при 760°C и повышенном давлении парогазовой смеси. В присутствии катализатора с нанесенным серебром на серебряную [42] и медную [43] сетки исследование закономерностей протекания процесса проводили при разбавлении метанола парами воды и повышенном давлении парогазовой смеси соответственно. Авторы [44] получали максимальный выход формальдегида выход при 760°C (84%), а в работе [43] максимальное значение выхода формальдегида составило 78% при 620°C. В патенте [44] заявлено дегидрирование  $\text{CH}_3\text{OH}$ , разбавленного азотом, на гранулах эвтектического сплава  $\text{Ag}_3\text{Cu}_2(0,8-2,4 \text{ мм})$ , который, однако, подвергался спеканию при достижении высокого выхода  $\text{CH}_2\text{O}$  (~60%).

В [45] показано, что не модифицированное серебро неактивно в образовании  $\text{CH}_2\text{O}$ . Однако сплав состава  $\text{Ag}_{77}\text{Zn}_{23}$  способен при 650°C конвертировать около 13%  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$ .

В патентной литературе имеется пример использования системы Ag/носитель, которая была получена ионным обменом синтетической слюды  $\text{NaMg}_{2,5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  [46]. В присутствии катализатора  $\text{NaMg}_{2,5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  при 550°C достигалась высокая селективность по формальдегиду (83,1%), хотя конверсия метанола не превышала 5%. Можно предположить, что в условиях катализа катионы  $\text{Ag}^+$ , введенные в слюду на стадии приготовления образца, подвергаются восстановлению, что приводит к образованию высокодисперсных частиц металлического серебра, на которых протекает селективное дегидрирование метанола.

## Медьсодержащие катализаторы

Большое число исследований процесса синтеза формальдегида посвящено каталитическим свойствам Cu-содержащих систем. Каталитическая активность таких систем в превращении  $\text{CH}_3\text{OH}$  быстро снижается во времени [44] в связи с этим большинство работ по дегидрированию  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  направлено на поиск эффективных модификаторов и носителей медьсодержащих катализаторов.

Добавки 0,2-10 масс. % серебра к медьсодержащему катализатору не позволяют существенно увеличить длительность ее каталитического действия [44]. Как и в случае Ag-содержащих систем, эффективность Cu и ее сплавов с Zn повышается в результате их модифицирования халькогенами S [47], Se [48], Te [45,49]. Авторы [47] указывают на возможность повышения стабильности катализатора при введении в состав реакционной смеси летучих соединений серы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) в количестве 0,1 - 1 мольн. % по отношению к подаваемому метанолу. При этом конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  составляла 60% в течение 30 ч., но отмечается, что происходит загрязнение продуктов S-содержащими соединениями.

Согласно патентным данным [48], выход  $\text{CH}_2\text{O}$  при  $650^\circ\text{C}$  можно повысить до 66%, если использовать в качестве модификатора  $\text{SeO}_2$ . При этом достигается также высокая стабильность системы Cu-Zn-Se (50 ч). Тем не менее, при испытании стабильности катализаторов этого типа были обнаружены потери модификаторов [49]. Они составили 125 и 100 мг на 1 кг пропущенного  $\text{CH}_3\text{OH}$  для  $\text{Cu}_{78}\text{Zn}_3\text{S}_{19}$  и  $\text{Cu}_{86}\text{Zn}_{12}\text{Se}_2$ , соответственно. Унос из катализатора халькогена удается существенно снизить путем замены S и Se на Te (до 0,5 мг/кг<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>), что продлевает срок службы катализатора до 80 и более часов [49].

В серии работ [50-53] рассмотрена зависимость активности  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  от природы исходных соединений меди и способа приготовления катализатора. Дисперсность Cu, определенная методами ТПВ и РФА, оказывает заметное влияние на селективность катализатора в образовании  $\text{CH}_2\text{O}$ . Согласно [51,51], увеличение размеров кластеров Cu вызывает снижение селективности по формальдегиду. Однако авторы [53] наблюдали увеличение селективности по

$\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  из-за агломерации металлического компонента. Очевидно, что для строгого сопоставления этих результатов необходимы дополнительные данные о распределении частиц меди по размерам в изученных образцах  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ .

Для модифицирования системы  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  предложены добавки  $\text{Sr}$ - [51],  $\text{Mo}$ -,  $\text{Sn}$ -,  $\text{V}$ -,  $\text{K}$ -,  $\text{Li}$ - [54] и  $\text{P}$ -содержащих соединений [54, 55], среди которых  $\text{Sr}$ - и  $\text{P}$ -добавки оказались наиболее эффективными. По данным [51] присутствие  $\text{Sr}$  увеличивает активность катализатора и замедляет его восстановление. Авторами [54] обнаружена экстремальная зависимость величин селективности по  $\text{CH}_2\text{O}$  и конверсии от содержания фосфора: наилучшие значения получены при соотношении  $\text{P}/\text{Cu}$ , равном 0,2 (выход  $\text{CH}_2\text{O}$  около 43%). При  $\text{P}/\text{Cu} > 0,66$  образец теряет каталитическую активность, что происходит из-за полного превращения  $\text{CuO}$  в  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Высокая селективность образования  $\text{CH}_2\text{O}$  в относительно мягких условиях ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) наблюдалась в присутствии синтетической слюды  $\text{NaMg}_{2,5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ , модифицированной 5-7 масс. %  $\text{Cu}$  [56,57]. Конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  достигала 11%, что в 2 раза выше, чем при использовании аналога, содержащего серебро [51]. Способ приготовления образцов на основе слюды (ионный обмен или пропитка) оказывал заметное влияние на селективность по  $\text{CH}_2\text{O}$ , которая составила 80 и 100% соответственно. Более высокая селективность и в последнем случае, вероятно, обусловлена наличием в образце катионов  $\text{Na}^+$ , определяющих основность катализатора. Отметим, что испытанный в аналогичных условиях образец  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  [57] по своей эффективности (выход  $\text{CH}_2\text{O} \sim 17\%$ ) являлся более активным, чем образцы на основе слюды. В качестве носителя  $\text{Cu}$  был испытан также высококремнистый цеолит ZSM-5 [58]. В присутствии  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$  ( $\text{Cu} : \text{Al} = 1,7$ ), выход  $\text{CH}_2\text{O}$  составлял около 6% при  $500^\circ\text{C}$ . Эти результаты показывают важную роль носителя в формировании активных центров дегидрирования  $\text{CH}_3\text{OH}$  в медьсодержащих катализаторах.

## Цинксодержащие катализаторы

Многочисленную группу катализаторов прямого дегидрирования  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуют системы, содержащие цинк. Расплавленный цинк обладает заметной каталитической активностью (селективность по  $\text{CH}_2\text{O}$  - 73%, при  $T=600^\circ\text{C}$ ) [59, 60] и по этому параметру превосходит другие легкоплавкие металлы (Ga, In, Al, Tl). Следует отметить, что использование чистых металлов создает ряд трудностей, одной из которых является низкая поверхность взаимодействия катализатора и реагирующих веществ.

Добавка графита к Zn улучшает каталитические свойства металла [61]. Так, при проведении реакции на смеси Zn (25 г) и графита (1 г) при  $600^\circ\text{C}$  выход и селективность по  $\text{CH}_2\text{O}$  составляют 24,5 и 63,5% соответственно. В качестве добавки к расплавленному цинку предлагается использовать также  $\text{SiO}_2$  [62]. При пропускании смеси 8,3% $\text{CH}_3\text{OH}$  + 91,7% $\text{N}_2$  через катализатор, приготовленный смешением Zn и частиц  $\text{SiO}_2$  (0,5 мм), 22,5% метанола превращается в  $\text{CH}_2\text{O}$  при селективности 52,6% ( $T=550^\circ\text{C}$ ), а в отсутствие  $\text{SiO}_2$  эти показатели составляют 17,0 и 94,4% соответственно.

Сообщается об использовании в качестве катализатора дегидрирования метанола в формальдегид сплавов цинка [63,64]. В присутствии системы  $\text{FeTiZn}_{0,44}$ , конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  достигает 10% при селективности 90% ( $350^\circ\text{C}$ , отношение массы катализатора к скорости потока  $W/F=30$  гс/л). Такая активность сохраняется более чем 50 ч. Отмечается, что в выбранных, условиях сплав  $\text{FeTiZn}_{0,44}$  имеет большую селективность по  $\text{CH}_2\text{O}$ , чем индивидуальный цинк. Добавки Co, Mn и Ni к сплаву, снижают селективность, а введение Al полностью подавляет дегидрирование спирта при одновременном появлении дегидратирующей способности. Это может быть вызвано образованием поверхностного слоя оксида алюминия [64].

Каталитическая активность оксида цинка в превращении  $\text{CH}_3\text{OH}$  в значительной степени зависит от ряда факторов, таких, как природа исходных соединений и температура предварительной обработки [65].

С целью улучшения каталитических свойств ZnO предложено использовать SiO<sub>2</sub> [58, 65, 66-70]. Использование для этой цели MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> к ZrO<sub>2</sub> [65, 66, 71] приводит к неэффективным системам. Оксид цинка на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) приводит к образованию диметилового эфира и углеводородов, что связано с высокой кислотностью этих носителей [65, 66]. В присутствии ZnO/MgO происходит преимущественное разложение CH<sub>3</sub>OH до CO и H<sub>2</sub>, в то время как в присутствии ZnO/TiO<sub>2</sub> значения конверсии CH<sub>3</sub>OH низкие, что связано с сильным взаимодействием ZnO с носителем [65]. В патенте [70] предложен способ повышения стабильности ZnO, что достигается при использовании двухслойной системы ZnO+SiO<sub>2</sub>. В присутствии такой комбинации катализатора и каталитически неактивного порошка выход CH<sub>2</sub>O при 520°C сохраняется в течение 20 ч на уровне 40%. Вероятно, такое благоприятное влияние SiO<sub>2</sub> обусловлено тем, что в условиях реакции ZnO восстанавливается, и пары Zn адсорбируются на SiO<sub>2</sub>, образуя новый каталитический слой. Добавки оксидов металлов (Na, In, La, Ge, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag) в некоторых случаях увеличивают выход CH<sub>2</sub>O: в присутствии 5,3%CuO-11,1%ZnO/SiO<sub>2</sub> [58] выход составил 38% (t=4 ч). В ходе реакции этот катализатор подвергался дезактивации (выход 24% при t=100 ч), что вызвано закоксовыванием активной поверхности. Об использовании добавок Ag к ZnO/SiO<sub>2</sub> сообщается в патенте [67]: при проведении реакции при 500-600°C в присутствии катализатора Ag-20%ZnO/SiO<sub>2</sub> выход формальдегида достигает 39% при конверсии 48%.

При сопоставлении образцов, полученных нанесением Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на SiO<sub>2</sub> из растворов, содержащих HNO<sub>3</sub> или HCl, выявлена сильная зависимость каталитических свойств ZnO/SiO<sub>2</sub> от способа приготовления [68]. Оказалось, что при использовании раствора HNO<sub>3</sub> формируется достаточно активный катализатор, в присутствии которого выход формальдегида составляет 58% при селективности ~80%. Если нанесение Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> проводили из раствора, содержащего HCl, то выход CH<sub>2</sub>O составил около 20%. Авторы объясняют это тем, что в последнем случае имеет место образование легколетучего ZnCl<sub>2</sub>,

который удаляется с поверхности  $\text{SiO}_2$  в условиях предварительной обработки и катализа.

Еще одну группу Zn-содержащих катализаторов прямого дегидрирования метанола в формальдегид образуют ионообменные системы. Высокоселективный катализатор (конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $450^\circ\text{C}$  составляет 20% при селективности по  $\text{CH}_2\text{O}$  82,4%) может быть получен замещением части катионов в слюде  $\text{NaMg}_{2,5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  на  $\text{Zn}^{2+}$  [46, 72].

В качестве ионообменных материалов, содержащих цинк, были испытаны различные цеолиты. Так, в [73] предлагается использовать цеолит Zn-13X, предварительно прокаленный при  $650^\circ\text{C}$ . В его присутствии при  $550^\circ\text{C}$  выход  $\text{CH}_2\text{O}$  составил 62,2%, который снижался за 400 ч до 52,4% при сохранении селективности на уровне 94%. После окислительной регенерации при  $550^\circ\text{C}$  активность катализатора повышалась до первоначального значения [73]. Такая высокая эффективность катализатора 0,6%ZnNaX не была подтверждена в [58]: выход  $\text{CH}_2\text{O}$  составил лишь 22,6%. Известно, что непрокаленные Zn-обменные цеолиты обладают кислотными свойствами [74], которые определяют их активность в дегидратации метанола. Поскольку на Zn-обменных цеолитах, использованных в [58,73], не протекало заметного образования ДМЭ, можно полагать, что прокаливание этих образцов вызывает частичное разрушение цеолитной структуры с образованием силикатов и алюминатов Zn, которые, согласно [65, 69, 75], имеют высокую активность в дегидрировании  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Глубина термического разрушения цеолита и, следовательно, его кислотность, может определяться рядом причин: составом исходного цеолита, присутствием не отмытых после гидротермального синтеза цеолита щелочных компонентов маточного раствора (алюминаты и силикаты натрия), нарушением условий ионного обмена, приводящего к появлению в образце гидроксokатионов вводимых металлов [74]. Поэтому для корректного сопоставления каталитических свойств Zn-обменных цеолитов [58,73] необходимы дополнительные сведения о химическом составе образцов и сохранности цеолитной структуры.

Отметим, что опубликованные данные о свойствах Zn-содержащих катализаторов обнаруживают существенные расхождения. Это может быть связано с неодинаковым составом используемых катализаторов, различными методами их приготовления и условиями дегидрирования  $\text{CH}_3\text{OH}$  (температура реакции, парциальное давление спирта, время контакта и др.). Важным параметром, влияющим на состояние этих систем, является температура процесса. При относительно низких температурах катализаторы могут сохранять микроструктурные параметры, заданные на стадии приготовления (распределение частиц  $\text{ZnO}$  на поверхности носителя, их размер и дефектность). В связи с этим следует учитывать данные работ [65, 76,77], согласно которым превращение метанола на разных гранях монокристалла  $\text{ZnO}$  приводит к образованию различных продуктов. При повышенных температурах (более  $500^\circ\text{C}$ )  $\text{ZnO}$  может восстанавливаться до металла, который имеет относительно высокое давление паров (например, при  $700^\circ\text{C}$  оно достигает 2 кПа [45]), что обуславливает быстрый унос цинка из катализатора и изменение его свойств. Вместе с тем, ряд катализаторов этой группы [65,75] может иметь практическое применение благодаря достаточно высоким выходам  $\text{CH}_2\text{O}$  (до 50%) в относительно мягких условиях проведения реакции ( $T=500-600^\circ\text{C}$ ).

### **Катализаторы других типов**

В литературе имеется небольшое количество сведений о дегидрировании  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии катализаторов, которые не содержат Ag, Cu, Zn или щелочных металлов. В [59,60] для этой цели предложено использовать расплавленные металлы (Ga, In, Al) или их сплавы. При проведении процесса при  $600^\circ\text{C}$  индий проявил наибольшую селективность в образовавщи  $\text{CH}_2\text{O}$ .

В работе [78] изучены системы  $\text{CaO-ZrO}_2$ ,  $\text{SrO-ZrO}_2$ , шамотный кирпич и  $\text{SiO}_2$ -содержащий катализатор. Показано, что в присутствии  $\text{SiO}_2$ -содержащего катализатора при температурах  $800-900^\circ\text{C}$  достигаются наиболее высокие значения конверсии метанола (90 %) и селективности по формальдегиду (95 %).

В [79, 80] сообщено, что  $\text{SiO}_2$  после модифицирования оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  приобретает значительную активность в дегидрировании метанола в  $\text{CH}_2\text{O}$  (выход до 50% при 100%-ной селективности по  $\text{CH}_2\text{O}$ ). Вместе с тем ИК-спектры пиридина, адсорбированного на  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ , свидетельствуют о сильной кислотности этих образцов [79]. Следует подчеркнуть, что отсутствие диметилового эфира в продуктах превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  на кислотных катализаторах [79] находится в противоречии с многочисленными результатами изучения каталитических свойств такого типа систем. На оксидах, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [81], или ионообменном фожазите 13X, содержащем поливалентные катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$   $\text{Y}^{3+}$  [72], образуется главным образом  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .

Испытание Ca-, Si- и Ba-содержащих апатитов в превращении  $\text{CH}_3\text{OH}$  показало, что в их присутствии основными продуктами являются  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , CO и  $\text{CO}_2$  [66]. При замещении части катионов щелочноземельных металлов на  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Pb}/\text{Sr}=1,2$ ,  $\text{Pb}/\text{Ba}=0,1$ ) эти системы приобретали заметную активность в образовании формальдегида (конверсия  $\sim 18\%$  и селективность  $\sim 80\%$  при  $450^\circ\text{C}$ ). На основании данных термопрограммированной десорбции метанола с поверхности апатитов сделан вывод о связи между их каталитической активностью и прочностью адсорбции метанола, которая зависит от размера катиона. В случае Ca- и Sr-apatитов преобладали слабосвязанные формы  $\text{CH}_3\text{OH}$ , подвергающиеся дегидратации спирта в  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  в тоже время Pb-Ba-формы апатитов прочно адсорбировали метанол, что способствовало дегидрированию метанола в формальдегид.

Авторы [40], систематически изучившие каталитические свойства целого ряда оксидов металлов, отмечают, что большинство из них не проявляет селективности в дегидрировании метанола в формальдегид. Оксиды редкоземельных элементов [82] превращают  $\text{CH}_3\text{OH}$  преимущественно в CO и  $\text{H}_2$ . Среди изученных оксидных катализаторов наибольшей эффективностью обладает  $\text{In}_2\text{O}_3$  [66]. При  $540^\circ\text{C}$  выход  $\text{CH}_2\text{O}$  составляет  $\sim 9\%$  при степени превращения метанола 11%. Нанесение 20 масс. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$  позволяет увеличить выход до 20% при селективности 55%. Отметим, что на рассмотренных выше цинковых

катализаторах аналогичного типа ( $ZnO$  и  $ZnO/SiO_2$ ) выход  $CH_2O$  в тех же условиях был в 2 раза выше [67].

В связи с термодинамическими ограничениями реакции дегидрирования  $CH_3OH$  до ФА, были сделаны попытки использования мембранных катализаторов для удаления водорода из реакционной смеси [82]. Авторы использовали инертные мембраны из  $Al_2O_3$  с нанесенным  $ZnO$ , что позволило повысить выход  $CH_2O$  с 14,4 до 19% при  $500^\circ C$

Анализ литературных данных показал, что наибольшей активностью в процессе дегидрирования метанола обладают каталитические системы на основе  $Cu$ , при этом основное влияние оказывают условия приготовления катализаторов и выбор носителя. При этом стоит отметить, что каталитические системы на основе оксидов являются причиной протекания побочных реакций, что, несомненно, является их недостатком. Таким образом, актуальной является задача поиска селективных каталитических систем дегидрирования метанола и в первую очередь новых носителей.

## 1.2. Этанол

### 1.2.1. Производство этанола.

Этиловый спирт один из наиболее крупнотоннажных и широко используемых продуктов нефтехимического синтеза. Этанол – растворитель, используется в пищевой и медицинской промышленности, для синтеза ацетальдегида, диэтилового эфира, хлор органических соединений, этилацетата, уксусной кислоты, углеводов и др., - в целом, является важным промежуточным продуктом органического синтеза.

По способу получения в промышленности этиловый спирт подразделяют на синтетический, гидролизный и пищевой, к которому можно отнести и «биоэтанол», полученный на основе растительного сырья. И исторически первым был именно пищевой этанол. Однако в органическом синтезе в середине XX века наибольшее распространение получил синтетический спирт, что было связано с меньшими затратами на сырье и возрастающими потребностями в этаноле. При

получении синтетического этанола сырьём служит этилен, который подвергают сернокислой гидратации или гидратации на твёрдых фосфорнокислотных катализаторах (прямая гидратация) [84]. Но оба процесса характеризуются целым рядом существенных недостатков. В случае сернокислотной гидратации – это сложная конструкция используемой аппаратуры, малая эффективность очистки отработанной серной кислоты от примесей, образующихся в процессе полимеров и выброс вредного диоксида серы в атмосферу во время концентрирования отработанной серной кислоты. Главными недостатками прямой гидратации являются низкая производительность катализаторов, необходимость использования концентрированного (98-99%) этилена, а так же огромные затраты тепла [4]. Но, главное, сырьем для получения этилена служит нефть. Потому многие страны возвращаются к исторически первым методам синтеза этанола.

Гидролизный и пищевой спирт получают методом ферментативного гидролиза углеводов, содержащихся в растениях. Некоторые растения сохраняют углеводы в виде крахмала. В качестве сырья используют древесину, в которой находится до 50 % целлюлозы. При ее гидролизе в присутствии серной кислоты получают глюкозу, которую затем под действием ферментов подвергают спиртовому брожению.

Полученный водно-спиртовой раствор подвергают перегонке и ректификации, после чего получают спирт этиловый технический по ГОСТ 17229-78 или спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87.

В случае пищевого спирта в качестве сырья могут подходить любые источники крахмала: сахарный тростник и свекла, картофель, зерновые культуры. Химизм процесса аналогичен предыдущему. В мире, применяют две различные технологии получения спирта: «сухой» и «мокрый» способы, - и сырьем обычно служит молотое кукурузное зерно или кукурузный крахмал. При традиционном «сухом» процессе цельное зерно сначала перемалывается, а затем перерабатывается без отделения каких-либо компонентов самого зерна. Размолотое зерно превращается в жидкую массу с помощью воды, добавляется фермент альфа-амилаза, затем эта масса обрабатывается (разваривается) при

высокой температуре (105 – 150°C) до клейстеризации крахмала в процессе, называемом разжижением. Воздействие высоких температур также сокращает уровень микробного заражения в получаемом продукте. Но этот процесс весьма энергоемкий и требует специального оборудования: теплообменники, разварники острого пара. После разжижения масса остужается, и в нее добавляется второй фермент (глюкоамилаза) для превращения жидкого крахмала в сбраживаемый сахар (глюкозу) в процессе осахаривания [85]. Дрожжи добавляются в массу, чтобы сахар превратился в спирт и углекислый газ. В результате образуется бражка, из которой ректификацией получают спирт-сырец; затем после очистки – «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья», соответствующий ГОСТ Р 51652-2000 действующий до 01.07.2014.

Компанией «Genencor International» была предложена новая технология, в которой применяются другие ферменты для гидролиза крахмала – STARGENT™; они позволяют объединить процессы ферментации и осахаривания. Такая технология, безусловно, выгоднее в процессе производства топливного этанола. Следует отметить, что получение этанола, используемого в химической и топливной промышленности, или биоэтанола, имеет ряд отличий: в технологии, в частности, степень очистки топливного этанола ниже (две ректификационные колонны против пяти), также ниже и содержание воды; в масштабах производства, соответственно энергетических и капитальных затратах [86].

Помимо кукурузного сырья, для получения биоэтанола применяются и другие источники. Так, например, в Бразилии более выгодным сырьем считается сахарная свекла. В целом, в мире в последнее время проводится огромное количество исследований по получению этилового спирта из биомассы [86-90]. Дальнейшее развитие биотехнологий позволит существенно расширить сырьевую базу биоэтанола и увеличить эффективность его получения.

В настоящее время наблюдается рост производства и потребления этанола во всем мире. На сегодняшний день мировым лидером в производстве этанола является Бразилия, однако в ближайшем будущем ей, по-видимому, придется уступить это звание Соединенным Штатам Америки.

Кроме того, Аргентина, которая является вторым в мире экспортёром кукурузы и третьем в мире производителем и экспортёром соевых бобов, имеет достаточную для альтернативного производства спирта сырьевую базу.

В отличие от Америки, в ЕС реальные подвижки в производстве биоэтанола появились совсем недавно. В 1994 году, с целью увеличения доли спирта в используемом топливе, было решено предоставить налоговые льготы для пилотного производства биоэтанола. В результате, целый ряд биотопливных проектов был запущен в Голландии, Швеции и Испании. Лидером по производству биоэтанола в ЕС является Франция, в которой сырьём для производства этанола является сахарная свёкла [88].

По данным аналитической компании «CredInform» общий объём этанола производимого в России в 2011 году оценивается примерно в 843 млн. литров. При этом наша страна располагает уникальным научным и промышленным опытом производства этилового спирта по различным технологиям. На базе технологий гидролиза растительной биомассы в 30-70 гг. прошлого столетия в СССР была создана гидролизная промышленность (более 40 гидролизных и биохимических заводов). В качестве сырья использовались: отходы деревообрабатывающей (щепа, горбыль, стружка, опилки) и целлюлозно-бумажной (сульфитные щелока) промышленности, сельскохозяйственные отходы (кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, солома и др.), а также некоторые виды отходов переработки пищевой продукции. Во второй половине 20 века по технологиям, разработанным во ВНИИГИДРОЛИЗ, были построены гидролизные заводы в Китае, Болгарии, Бразилии и на Кубе. Исследованный во ВНИИГИДРОЛИЗ спектр возможных источников сырья для производства гидролизной продукции охватывает как традиционные для России виды, так и экзотические.

В нашей стране сложилась уникальная ситуация, которая позволит достаточно быстро обеспечить топливную промышленность высокоэффективными топливными добавками на базе технического этилового спирта с использованием действующих мощностей гидролизных заводов.

Нормативно-техническая документация на топливную добавку разработана и зарегистрирована в Минэкономразвития. С 01.07.2002 г. введен ГОСТ Р 51866-2002 (EN-228-99), предусматривающий выпуск автомобильных бензинов, содержащих до 5% спирта. Разработан и утвержден национальный стандарт ГОСТ Р 52201-2004 «Топливо моторное этанольное для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием».

Таким образом, Россия обладает необходимым научно-технологическими и промышленными возможностями для производства этанола. При этом, учитывая, что наша страна, обладает значительными запасами древесины и достаточно развитым сельским хозяйством, представляется целесообразным производство биоэтанола из отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности. Кроме того, это позволит увеличить долю производимого этанола на нужды топливной энергетики и химической промышленности. И в современных условиях, требующих сокращения использования нефти и нефтепродуктов, этанол полученный из возобновляемого при родного сырья может занять ключевое место в органическом синтезе.

### **1.2.2. Дегидрирование этанола**

#### **Получение ацетальдегида**

Первые упоминания о синтезе ацетальдегида (АА) из этанола относятся к 20-м годам прошлого столетия. Он широко используется в промышленности в качестве полупродукта для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилацетата, пиридина, бутанола и 2-этилгексанола. В мире на получение этих веществ расходуется до 95 % производимого ацетальдегида [4]. Спрос на ацетальдегид в мире снижается, это в первую очередь связано с сокращением доли его использования при производстве уксусной кислоты – данная отрасль переходит сегодня на более эффективные и менее затратные методы производства, как, например, карбонилирование метанола.

Изначально АА был получен окислением этилового спирта, позднее использовали другие методы, такие как гидратация ацетилен (реакция Кучерова)

(11), окисление этилена (процесс Вакера) (12), дегидрирование этанола (13). Дегидрирование этанола имеет ряд преимуществ перед другими методами: отсутствие ядовитых отходов, достаточно мягкие условия проведения реакции и получения наряду с ацетальдегидом водорода, который можно использовать в других процессах [91].



Процесс дегидрирования этанола был разработан и применялся еще во время 1-ой Мировой Войны, но более детальные исследования проводились гораздо позднее, начиная с 1960-х годов, что и было вызвано возрастающей значимостью ацетальдегида, в качестве интермедиата для синтеза ряда органических соединений.

На сегодняшний день АА получают в основном из этилена. Но этот способ в связи с удорожанием нефти, из которой получают этилен, становится все более дорогостоящим.

### Этилацетат

В промышленности реализовано несколько методов синтеза этилацетата (ЭА). Во-первых, этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом (14) в присутствии катализатора (концентрированная серная кислота, паратолуолсульфокислоты или ионообменные смолы)



Процесс идёт при температуре 110 – 115 °С. Соотношение уксусной кислоты и спирта в процессе 1:1,1. Стоимость уксусной кислоты несколько выше стоимости этанола, поэтому добиваются максимальной конверсии кислоты. Степень превращения превышает 95% [92].

Другим основным промышленным способом синтеза этилацетата является процесс превращения ацетальдегида в этилацетат по реакции Тищенко (15). Он

характеризуется высокой степенью конверсии ацетальдегида (до 98%) и селективностью превращения (97-98%):

Этилацетат образуется в присутствии алкоксида алюминия в качестве катализатора в результате конденсации двух молекул ацетальдегида [92]:



Процесс проводят при низких температурах 0-5°C в отсутствие воды, так как при её наличии алкоголь алюминия разлагается. Поэтому необходимо применять ацетальдегид высокой степени чистоты.

Основным недостатком метода получения ЭА конверсией этанола (16) заключается в образовании ряда побочных продуктов, температура кипения которых близка к температуре кипения ЭА, что вызывает сложность при последующем разделении продуктов реакции.



Но использование в процессе только этанола позволяет также рассматривать этот способ как конкурентно способный. Однако требуется разработка селективного катализатора. Кроме того, ЭА может образовываться в качестве побочного продукта получения АА (17) при увеличенном времени контактирования.



Этилацетат широко используется как растворитель в производстве лакокрасочных материалов. На эти цели расходуется до 30% всего производимого этилацетата. В медицине - как реагент и как реакционная среда в производстве фармацевтических препаратов. Благодаря низкой токсичности этилацетат используется в пищевой промышленности, например, для экстрагирования кофеина из кофе, как компонент фруктовых эссенций. Так же он зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1504, хотя на территории России использование этой добавки запрещено. ЭА применяется как очищающий и обезжиривающий

агент в производстве алюминиевой фольги и тонких алюминиевых листов; как желатинизирующее средство при изготовлении взрывчатых веществ [94].

Крупнейшими производителями этилацетата в России являются ООО «Башлесэкспорт», ЗАО «Мосреактив», ООО «Компонент-Реактив», ФГУП "Завод им. Я.М.Свердлова", ОАО «Ашинский химический завод». Однако значительные объемы продукции отправляют на экспорт.

### 1.2.3. Термодинамика процесса дегидрирования этанола.

Дегидрирование этанола с образованием ацетальдегида (13) – обратимая эндотермическая реакция ( $\Delta H = 69,8$  кДж/моль) [92].

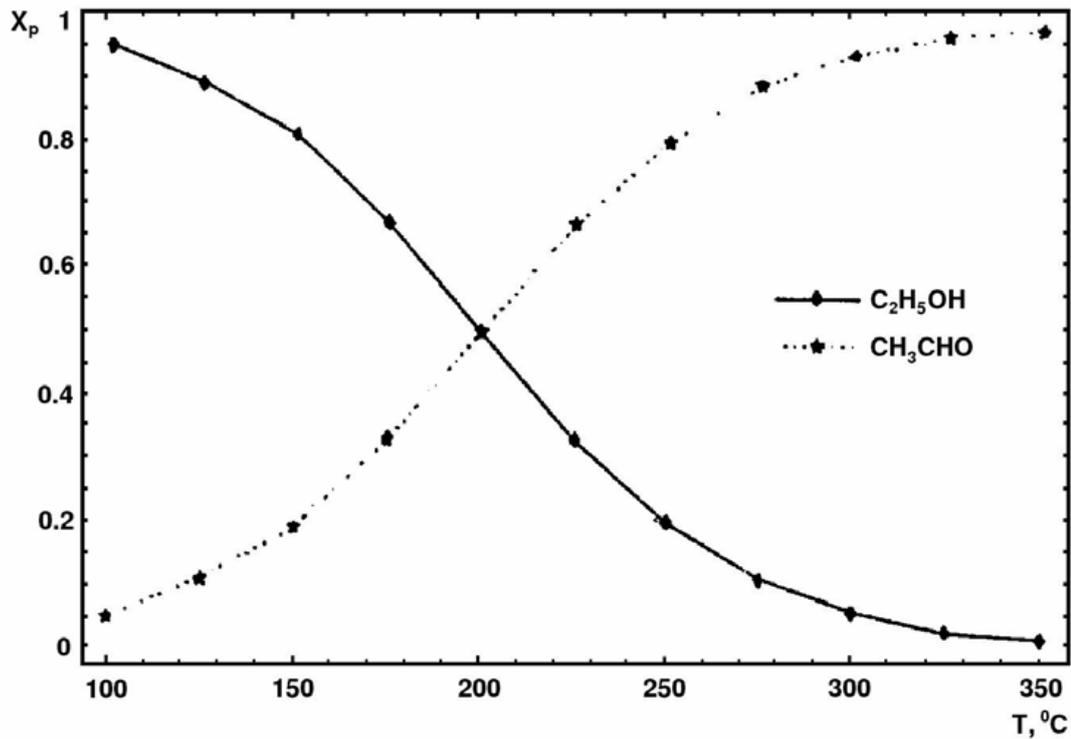
То есть увеличение температуры будет способствовать протеканию прямой реакции. Но температурный режим каталитического дегидрирования определяется выбором катализатора. Зависимость равновесной степени превращения этанола от температуры представлена на рис. 4 [95].

Согласно принципу Ле-Шателье, увеличение давления не благоприятно для протекания реакции. Поэтому большинство исследований процесса дегидрирования этанола проводили при атмосферном давлении, либо при пониженном парциальном давлении этанола в потоке инертного газа.

Однако, согласно изученной литературе, давление не настолько сильно влияет на скорость реакции, сколько на селективность процесса и продукты конверсии этанола [96,97].

Помимо основной, протекает реакция дегидроконденсации этанола и образовавшегося ацетальдегида (18). Эта реакция является экзотермической и в целом термодинамически благоприятной.

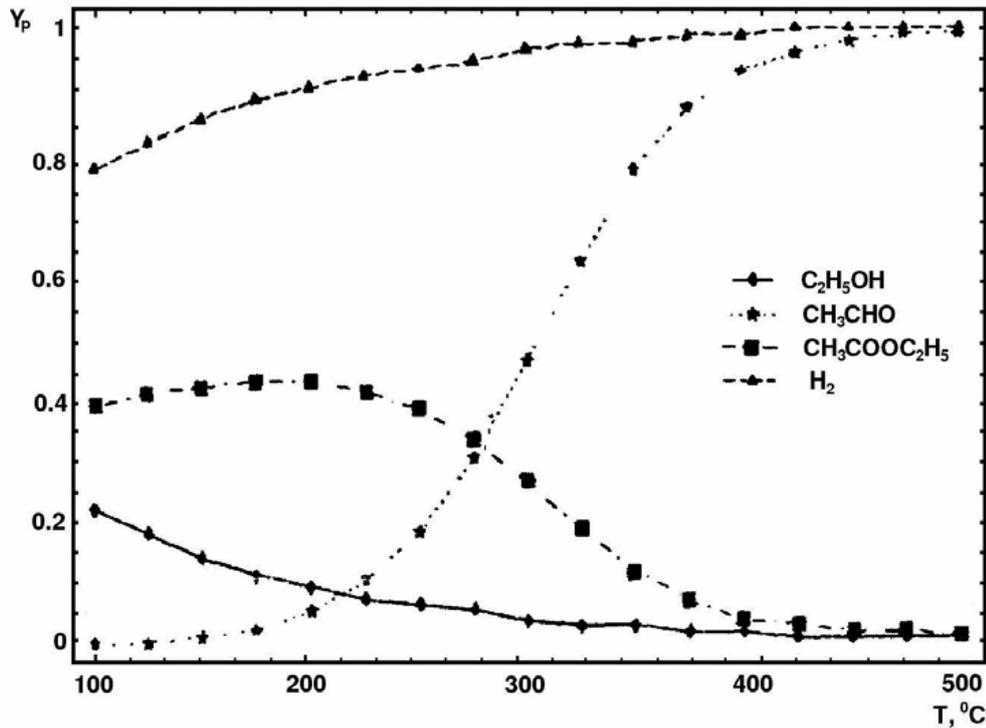




**Рис. 4.** Зависимость равновесной степени превращения этанола от температуры [95]

Расчёты равновесного состава продуктов по обеим реакциям производили для парциального давления этанола равного 0,077 атм. при 25°C. Зависимость равновесных концентраций продуктов от температуры представлена на рис. 5. Аналогичные зависимости имеют место при других парциальных давлениях этанола.

Представленные данные свидетельствуют о том, что этилацетат является термодинамически более выгодным продуктом при низких температурах, а селективному образованию ацетальдегида благоприятствуют температуры выше 400°C.



**Рис. 5.** Зависимость равновесных концентраций ацетальдегида, этилацетата и водорода, образующихся в процессе дегидрирования этанола, от температуры

Но при увеличении температуры интенсифицируется разрыв С–С связи, приводящий к образованию метана и монооксида углерода. При 200°C равновесная конверсия этанола только по реакции дегидрирования составляет 50%, а для двух реакций достигает 90%. Этилацетат в этих условиях будет доминировать над ацетальдегидом в мольном соотношении 8:1.

Таким образом, необходимая конверсия этилового спирта и высокий выход целевого продукта могут быть достигнуты в случае использования эффективного катализатора.

#### 1.2.4. Кинетика процесса дегидрирования этанола

Часть исследований процесса дегидрирования посвящена изучению кинетических закономерностей. Для расчета скорости реакции применяли различные модели от простых полуэмпирических до модели Ленгмюра – Хиншельвуда. В то время как авторы работ [98] утверждали, что дегидрирование этилового спирта – реакция нулевого порядка, ввиду сильного взаимодействия молекулы этанола с поверхностью катализатора, которая таким образом быстро

насыщается, другие исследователи [99,100] полагают, что реакция имеет первый порядок. Тогда и лимитирующей будет не стадия разложения этанола, а его адсорбция на поверхности катализатора, которая в свою очередь зависит от площади поверхности активного компонента катализатора.

Относительные скорости и энергии активации реакции дегидрирования были определены в [95] для трёх различных каталитических систем: Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> (0,89%Pt и 0,65%Sn), Cu/SiO<sub>2</sub>-Aq (1,62% Cu), приготовленных методом пропитки и Cu/SiO<sub>2</sub>-IE (2,89% Cu), приготовленного методом ионного обмена. Скорости реакции дегидрирования рассчитывали исходя из угла наклона прямых на графике в координатах X от W/F.

$$X = r (W/F) \quad (19)$$

Где X – конверсия спирта, определённая экспериментально; r – скорость реакции, моль/мин·г; W – вес катализатора, г; F – скорость потока этанола, моль/мин. Конверсию спирта поддерживали на уровне ниже 15%. Полученные таким образом скорости реакций представлены в таблице 1. Авторами отмечается, что аналогичные скорости реакций наблюдались и для более тонко размельчённых образцов катализаторов. Это свидетельствует об отсутствии внутридиффузионного торможения.

**Табл. 1.** Скорости образования ацетальдегида и этилацетата и энергии активации реакции дегидрирования этанола для различных катализаторов.

Катализатор	Скорость образования ацетальдегида, моль/мин·г ( $\times 10^5$ )	Скорость образования этилацетата, моль/мин·г ( $\times 10^7$ )	Энергия активации реакции дегидрирования, кКал/моль
Cu/SiO <sub>2</sub> -Aq	7,78	7,34	9,0
Cu/SiO <sub>2</sub> -IE	133	179	10,2
Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	1,92	3,17	6,8

### 1.2.5. Катализаторы синтеза ацетальдегида

Наиболее распространенным и эффективным катализатором процессов дегидрирования спиртов является медь, главным образом, благодаря ее способности не разрывать связь С-С. Множественные результаты исследований медных либо медьсодержащих катализаторов согласуются в том, что именно  $\text{Cu}^0$ , образующаяся восстановлением из оксида  $\text{CuO}$ , является катализирующим агентом реакции дегидрирования. В литературе было предложено использовать другие металлы, включая  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ru}$  [98-101] однако ни один не мог сравниться в селективности с медным катализатором.

Медные катализаторы в форме металлических пластинок [102] или порошкообразные, приготовленные методом разложения нитрата  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [103] или осаждением в виде  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [104,105] или  $\text{CuCO}_3$  [100], оказались весьма эффективными и селективными по АА, по сравнению с нанесенными медными катализаторами, изучавшимися в тех же работах. Однако их главным недостатком является низкая термическая стабильность. Катализатор дезактивируется, т.е. происходит агломерация частиц  $\text{Cu}$ , уже начиная с  $190^\circ\text{C}$  [105]. В связи с этим многие исследователи сфокусировали свое внимание на поиске промотора или носителя, который бы снижал подвижность частиц меди и, таким образом, противостоял бы спеканию.

В работе [100] показано, что небольшое добавление оксида хрома к медному катализатору приводит к увеличению его стабильности и спекание меди не наблюдалось до  $300^\circ\text{C}$ . Однако соотношении  $\text{Cu}:\text{Cr} = 2:1$  приводит к снижению селективности катализатора.

Увеличение, как срока службы, так и производительности медь-хромового катализатора достигнуто в [105]. Предлагаемый катализатор содержал 79-86% масс. оксида меди и 21-14% масс. оксида хрома. Максимальный выход ацетальдегида составил 53,0 – 55,2% при селективности 90–93%.

Добавки циркония и ванадия к медному катализатору [105] несколько уменьшили общую активность контактов (с 229 г/кг·ч для чистой меди до 193

г/кг·ч и 127 г/кг·ч для Cu-Zr и Cu-V, соответственно). Однако при этом наблюдалось увеличение дисперсности меди и значительное увеличение удельной активности (с 229 г/кг<sub>Cu</sub>·ч для чистой меди до 582 г/ кг<sub>Cu</sub>·ч и 360 г/кг<sub>Cu</sub>·ч для Cu-Zr и Cu-V соответственно). Селективность по АА достигала почти 100% при 190°С.

Существенным недостатком медного катализатора является малая площадь поверхности, что приводит к меньшему выходу АА на грамм Cu, по сравнению с нанесенными катализаторами [105]. Поэтому в большинстве работ медь рассматривается как активный компонент нанесенных катализаторов.

Еще в середине прошлого века рассматривали в качестве носителей – природные материалы, такие как пемза и асбест. На сегодняшний день используются модифицированные природные или синтезированные материалы с более подходящей пористой структурой и необходимыми свойствами. В [103] исследовали свойства медных катализаторов на основе различных оксидов SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и ZnO. В продуктах, помимо АА наблюдали образование ряда побочных соединений. Так, например, оксиды ZrO<sub>2</sub> и ZnO способствовали образованию этилацетата и ацетона соответственно. А Cu/ZrO<sub>2</sub> и Cu/ZnO показали максимальную селективность в образовании этилацетата – 27,6% и 28,1%. Наибольшая селективность по ацетальдегиду достигалась в присутствии катализаторов Cu/SiO<sub>2</sub> и Cu/MgO и составляла 77,9% и 74,2%. При использовании носителя оксида магния в качестве главного побочного продукта образовывался этилацетат, тогда как при использовании оксида кремния в большей степени образовывались C<sub>4</sub> – соединения, что обусловлено кислотными свойствами силикагеля. При использовании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителя селективность по АА достигала 56 %, при конверсии этанола около 80% и процесс сопровождался образованием диэтилового эфира и C<sub>4</sub> соединений. Авторами предложены механизмы образования побочных продуктов был сделан вывод о влиянии носителей и о том, что образование побочных продуктов происходит на кислотных центрах носителей, т.к. при обработке катализатора щелочью доля побочных продуктов снижалась. Эти наблюдения были подтверждены в работе [107], авторы которой утверждают, что в зависимости от содержания оксида меди

в катализаторе, АА может образовываться в качестве побочного продукта, в то время как процесс становится более селективен по этилацетату или ДЭЭ.

Независимо друг от друга, авторы [103,108,109] пришли к выводу, что наиболее эффективным и селективным является медьсодержащий катализатор на основе  $\text{SiO}_2$ . К преимуществам такого носителя относят большую площадь поверхности, высокое распределение частиц меди на поверхности носителя. Уже при  $275^\circ\text{C}$  конверсия этанола составила 77% при селективности по ацетальдегиду около 100%. Но этот катализатор оказался нестабильным, и деактивировался в через 2-3 часа. Для улучшения свойств этого катализатора, в частности повышения стабильности, было изучено действие щелочных (Na, K, Rb) [110] и щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) [111], в качестве промоторов. В то время как металлы щелочной группы образовали на поверхности катализатора слабоосновные центры, все щелочноземельные металлы, за исключением магния, образовали как слабо, так и сильноосновные центры, таким образом, практически сразу значительно снижая активность исходного катализатора. Катализатор  $\text{Mg/Cu/SiO}_2$  оказался как наиболее стабильным, но и здесь потеря активности составила 20% от первоначальной после 4 часов работы при  $300^\circ\text{C}$ . Среди щелочных, калийсодержащий катализатор оказался более способным противостоять агломерации частиц меди: потеря активности после 4 часов работы составила 8%. Таким образом, калий был предложен как наиболее подходящий структурный промотор, хотя конверсия этанола ниже на 2% по сравнению с  $\text{Mg/Cu/SiO}_2$  (70%). Однако при высоком содержании калия активность катализатора может снижаться за счет блокирования активных центров [112].

Так же большой интерес проявляется к углеродным материалам, которые в последнее время все чаще используются в качестве носителей из-за своих преимуществ. Наибольший интерес в научной литературе проявлялся к активированным углям различных марок, композиционному материалу сибунит, углеродным волокнам.

Авторы [113] изучали разложение этанола на  $\text{Mo}_2\text{C/Norit}$ , наилучшие результаты показал катализатор с содержанием карбида молибдена 1%, при этом

конверсия этилового спирта достигала 100%, селективность около 30% при температуре 675К. В работе [113] указаны оптимальные условия синтеза ацетальдегида дегидрированием этилового спирта в присутствии медьсодержащего катализатора на основе сибунита: температура процесса 375-400°C и объемная скорость подачи  $3 \text{ ч}^{-1}$ . В присутствии каталитической системы, содержащей в своем составе 3 % масс. меди, выход ацетальдегида составил 54,4% с селективностью 71%. Кроме того введение оксида хрома в качестве промотора способствует увеличению стабильности катализатора.

Как было упомянуто выше, селективность образования продукта в процессе конверсии этанола зависит от выбора катализатора и от условий проведения процесса: увеличенное время контактирования, невысокие температуры, более благоприятствуют образованию этилацетата, по сравнению с ацетальдегидом [95,103,115]. Поэтому целесообразнее проводить исследования при пониженном времени контактирования, варьируя температуры, используя Си в качестве активного компонента и подбирая носитель.

### **1.3. Углеродные материалы**

#### **1.3.1. Физико-химические свойства углеродных материалов**

В настоящее время все большее распространение в качестве носителей катализаторов выделяют пористые углеродные материалы. Материалы на основе углерода, объединяемые термином углеграфитовые, принадлежат к группе дисперсных структур. Для этих материалов характерно большое разнообразие форм и меняющиеся в широком диапазоне свойства. Среди материалов на основе углерода особое место занимают высокопористые тела, обладающие развитой поверхностью, что обуславливает ряд их уникальных свойств [116,117]. По каталитическим свойствам катализаторы на углеродных носителях часто превосходят катализаторы на оксидных носителях. Для каждого каталитического процесса, в зависимости от условий его проведения, кинетических закономерностей и удельной каталитической активности катализатора, могут

быть подобраны оптимальные пористая структура (текстура) и форма и размер зерен катализатора, обеспечивающие наибольшую скорость реакции и оптимальные гидродинамические характеристики процесса. В настоящее время Российская промышленность выпускает ограниченный ассортимент пористых углеродных материалов, используемых в качестве носителей для катализаторов. Для приготовления промышленных катализаторов используются в основном активные угли каменноугольного или растительного происхождения. Однако широкое применение промышленных активных углей в качестве носителей зачастую ограничено их микропористой структурой, которая не является оптимальной для многих катализаторов. Часто не соответствуют параметрам каталитических процессов форма и размер гранул носителей. В ряде процессов использование промышленных активных углей ограничено высоким содержанием в них минеральных примесей и серы, а также низкими прочностными характеристиками, приводящими к уменьшению срока службы и потерям катализаторов.

Для современных каталитических технологий необходимо создание пористых углеродных материалов с новым сочетанием свойств, которые не могут быть получены в рамках использования традиционных видов сырья и технологических подходов. Для таких каталитических технологий требуются новые носители с гораздо более развитой пористой структурой, чем у существующих традиционных носителей на основе растительного и каменноугольного сырья [117], отдельно рассмотрим некоторые из них.

### **1.3.2. Графит**

Графит образовался под действием высоких температур и давлений в процессе метаморфизма осадочных пород, содержащие углеродистые вещества, например каменный уголь. Графит встречается в природе в виде гексагональных кристаллов в метаморфических горных породах. Каждый атом углерода в графите является тригонально гибридным и связан с другими атомами шестиугольника основания  $\sigma$  - связями. Оставшийся четвертый электрон является

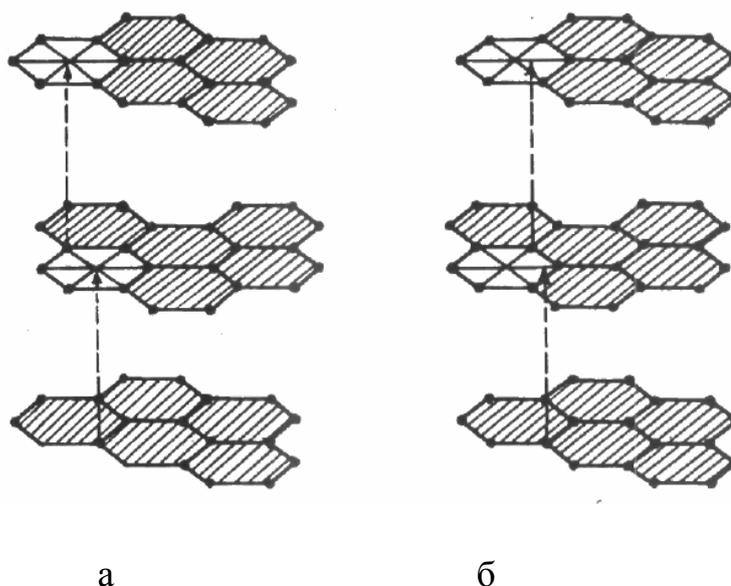
частью обобщенной орбитальной системы, электронная плотность которой локализована как выше, так и ниже плоскости шестиугольника. «Посторонние» атомы или молекулы легко встраиваются между слоями графита, образуя с  $\pi$ -системой химическую связь. Такие соединения называют соединениями внедрения (слоистые соединения графита), они обладают необычными свойствами, причем многие из них проявляют каталитическую активность. Углерод с графитовой структурой используется в качестве носителя для таких катализаторов как металлы, оксиды, сульфиды и хлориды для увеличения поверхности активной фазы [119].

### 1.3.3. Активные угли

Активные угли - это высокопористые углеродные тела, с удельной поверхностью 500-4000 м<sup>2</sup>/г [120], получаемые путем термической обработки углесодержащего сырья сначала без доступа воздуха, затем в присутствии окислительных агентов.

Графитовые кристаллиты в активных углях содержат 3-4 параллельных углеродных слоя. Кроме графитоподобных кристаллитов (рис. 6) активные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода. Наряду с этим в них присутствуют гетероатомы, в частности кислород [121].

В зависимости от способа получения рассматриваемых углеродных материалов, обуславливающего степень регулярности, характер дефектности структуры и состояние поверхности, их разнообразные свойства (механические, тепло- и электрофизические, сорбционные и ионообменные) могут изменяться в широких пределах.



**Рис. 6** Структура графитоподобных слоев: а - упорядоченная структура графита; б - неупорядоченная структура активных углей

*Классификация пор:*

**Макропоры** - наиболее крупные, эффективные радиусы ( $r_{эф}$ ) которых превышают 100-200 нм. В активных углях удельная поверхность макропор - от 0,5 до 2 м<sup>2</sup>/г. В процессах адсорбции они играют роль крупных транспортных каналов адсорбируемых молекул. При изготовлении катализаторов на основе активных углей часть каталитических и хемосорбционных добавок осаждается в макропорах, однако величина адсорбции в них крайне мала и обычно ее не учитывают при оценке адсорбционных свойств активных углей.

**Мезопоры (переходные)** - более мелкие, характеризующиеся существенно меньшими размерами. Эффективные радиусы мезопор лежат в интервале от 1,5-1,6 до 100-200 нм, удельные поверхности их обычно 50-90 м<sup>2</sup>/г, достигая у отдельных образцов 300-400 м<sup>2</sup>/г. Адсорбция на активных углях с сильно развитой мезопористой структурой может быть значительной за счет образования на их поверхности адсорбционных слоев. Мезопоры так же, как и макропоры, служат транспортными путями для адсорбируемых молекул, в них так же осаждаются каталитические и хемосорбционные добавки при их введении в активные угли.

**Микропоры** - наиболее мелкие, соизмеримые по размерам с молекулами адсорбируемого вещества.

Для активных углей типично наличие всех рассмотренных разновидностей пор, хотя могут преобладать отдельные из них. В последнее время получены активные угли с существенно развитой супермикропористой структурой.

Каталитическую способность активных углей, обусловленную особенностями кристаллической структуры углеродного скелета, усиливает каталитическое действие поверхностных кислородных соединений, что особенно проявляется в окислительно-восстановительных реакциях. На активных углях интенсивно протекают реакции окисления, обменного замещения галогенами, гидролиза, изомеризации и циклизации, а также ряд других химических превращений [121].

#### 1.3.4. Композиционный пористый углеродный материал сибунит

Сибунит – углеродный композиционный материал, обладающий ярко выраженной широкопористой структурой.

Для целенаправленного приготовления углеродных носителей для катализаторов с заданной пористой структурой и физико-химическим составом поверхности разработан принципиально новый подход к получению пористых материалов. Суть этого подхода состоит в следующем: технический углерод формуют в гранулы определенного размера и на поверхность частиц технического углерода наносят слой пиролитического углерода (рис. 7) [122].



Рис. 7 Модель формирования пористой структуры материалов типа сибунита.

Образующийся пористый углерод – углеродный композит в исходном виде или после активации и дополнительной модификации поверхности может быть использован для приготовления катализаторов.

Получаемый углеродный композит по данным электронной микроскопии имеет глобулярную структуру. В отличие от большинства углеродных носителей, поверхность которых образована хаотически ориентированными гранями микрокристаллитов углерода, в углеродном композите на поверхность преимущественно выходят базальные грани графитоподобного углерода.

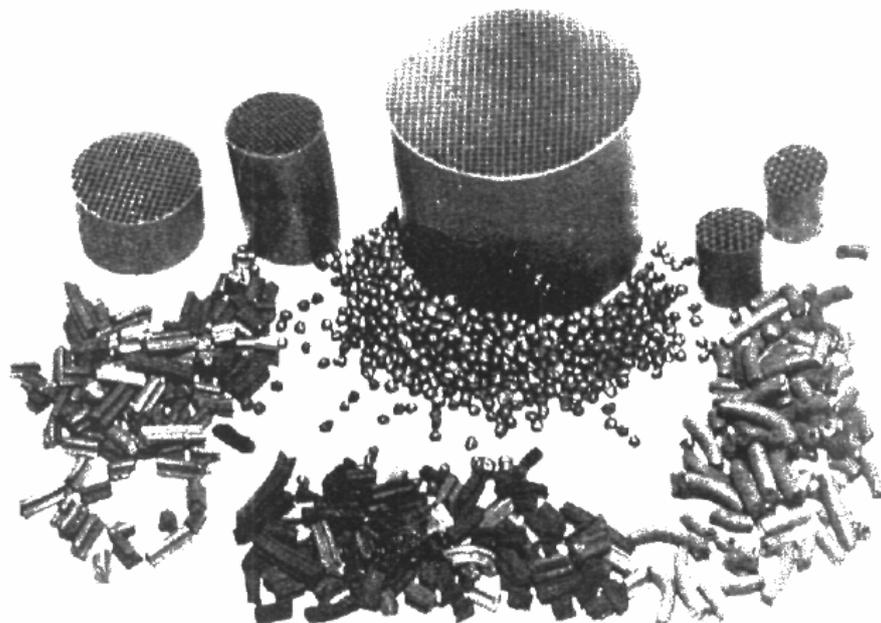
Технология синтеза сибунитов позволяет направленно изменять их текстурные характеристики практически во всем диапазоне, важном для задач катализа. Так, выбор дисперсности, условий механической обработки и формовки исходной сажи позволяет варьировать размер макропор в диапазоне  $10^2 - 10^4$  нм, мезопор – в диапазоне  $10^1 - 10^2$  нм, объем мезопор также регулируется количеством осажденного ПУ, степенью активации. В результате удельная поверхность сибунитов может изменяться в диапазоне  $1 - 800$  м<sup>2</sup>/г. Механическая прочность углеродного композита на порядок выше прочности традиционных активных углей и сопоставима с прочностью оксидных носителей. Аномально высокое значение механической прочности, очевидно, обусловлено характером заполнения пористого пространства и структурой пиролитического углерода [117,122].

Преимущества синтетических углеродных материалов типа сибунит:

- мезопористая структура;
- высокая механическая прочность;
- химическая и термическая устойчивость;
- низкое содержание примесей.

Таким образом, синтетические композиционные материалы типа сибунита сочетают в себе достоинства графита (например, химическую стабильность, высокую электропроводность и др.) со свойствами активных углей (высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью) [117].

Сибунит, выпускаемый в коммерческих масштабах, представляет собой гранулы сферической формы фракционного состава 0,5 – 3,0 мм. Размолот гранул получают порошки сибунита. На рис.8 представлены изделия более сложной формы,



**Рис.8** Ассортимент гранулированных и блочных материалов семейства сибунита, сформированные на базе сибунита, такие как цилиндры, кольца, трех - и четырехлистники, микроблоки и блочные изделия сотовой структуры [123].

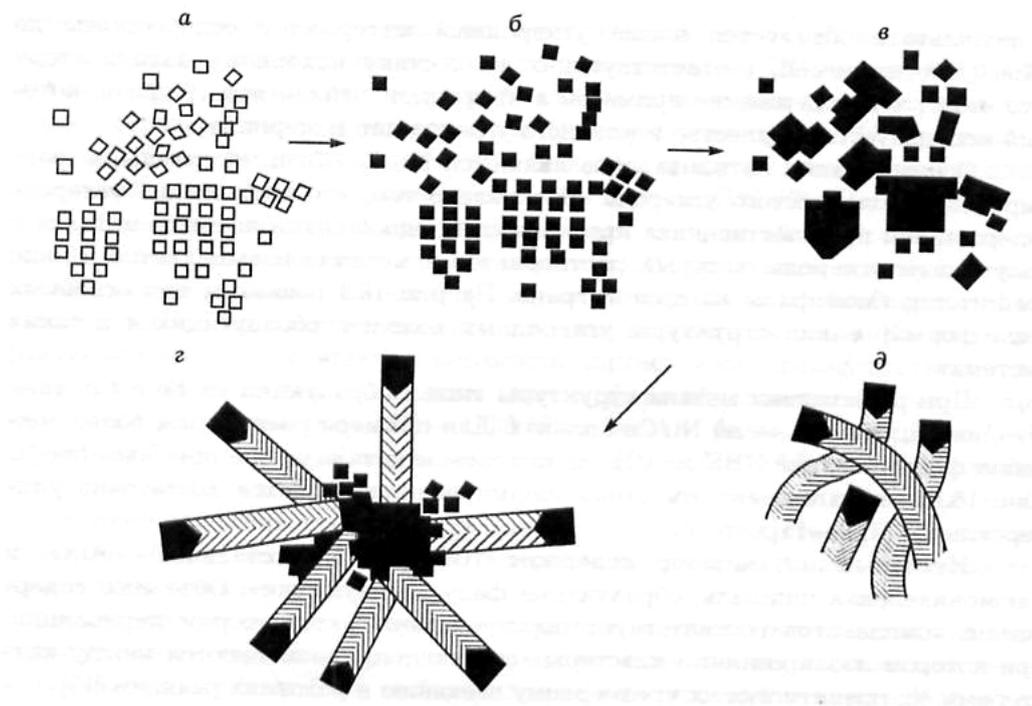
### 1.3.5. Углеродные нанотрубки и нановолокна

Многие каталитические процессы переработки углеводородных и СО-содержащих газов сопровождаются зауглероживанием (закоксовыванием) катализаторов, это является причиной их дезактивации и разрушения. В связи с этим огромные усилия были направлены на борьбу с коксованием. Однако, поскольку коксование практически неизбежно, то было предложено попытаться использовать этот процесс как полезный. Эта идея реализована на катализаторах, позволяющих получать из  $\text{CH}_4$  и других дешевых и попутных газов, в том числе отходов, 200-300г углерода/1г катализатора и более. В результате образуется новый углеродный материал, характеризующийся волоконно-трубчатой морфологией с включениями частиц катализатора – волокнистый углерод (ВУ) [117].

Волокнистый углерод образуются при контакте углеводородов или монооксида углерода с каталитически активными поверхностями. Основой таких катализаторов являются Ni, Fe, Co и их сплавы, а формирование

волокнистого углерода обусловлено тем, что разложение углеродсодержащего предшественника происходит на одной грани частицы металла с получением углерода, который растворяется в металле и выделяется в виде графитоподобной фазы на другой грани.

В работе [117] было рассмотрено более подробно формирование волокнистого углерода из  $\text{CH}_4$  на никелевом катализаторе при  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  (рис. 9).



**Рис.9** Принципиальная схема получения КВУ на Ni катализаторе.

В позиции «а» показаны частицы Ni в исходном катализаторе. Позиции «б» и «в» соответствуют индукционному периоду. На этой стадии в результате каталитической реакции разложения  $\text{CH}_4$  частицы Ni насыщаются углеродом (выделены черным цветом). Образование твердого раствора углерода в Ni ослабляет связи Ni-Ni, что приводит к некоторому спеканию частиц и их реконструкции. Реконструкция формирует каталитически активную грань Ni, на которой далее и происходит реакция с образованием атомарного углерода.

В результате после реконструкции активной частицы катализатора углерод образуется преимущественно на каталитически активной грани и диффундирует через частицу металла к ней, где выделяется в виде свернутых в конусы

графитоподобных слоев, повторяя ее размеры и форму. Образование углерода на грани контролируется содержанием водорода, способствующим обратной реакции газификации углерода. Выделение слоев углерода на грани сопровождается образованием углеродного волокна с частицей катализатора в головной части.

В результате катализатор разрушается и образуется ВУ в виде плотного клубка из углеродных волокон диаметром 30—100 нм и длиной несколько микрометров.

Рост волокна замедляется при изменении соотношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  или из-за диффузионных ограничений в пространстве между растущими волокнами и прекращается полностью из-за постепенных потерь металла, атомы которого могут изоморфно замещать углерод в графитовых слоях.

Диаметр волокон определяется размерами активных частиц металла, а воспроизводимость упаковки волокон — диффузионными ограничениями в подводе  $\text{CH}_4$ . Поэтому в рыхло упакованных участках, где подвод  $\text{CH}_4$  больше, происходит более интенсивный рост волокон, который регулируется изменениями плотности их упаковки. В результате после индукционного периода распределение объема пор по характерным размерам и другие удельные текстурные характеристики ВУ практически не зависят от количества образовавшегося углерода.

Удельная поверхность различных типов ВУ изменяется в диапазоне 100—300 м<sup>2</sup>/г, объем пор — 0,25—0,70 см<sup>3</sup>/г при среднем размере пор между волокнами 10 - 15 нм.

С помощью комплекса адсорбционных и других методов было показано [117], что на поверхности волокон ВУ имеется небольшое (и постоянное при отнесении к единице поверхности) число микропор глубиной до 1-2 нм. Они занимают не более 2-7 % от суммарной поверхности волокон и могут рассматриваться как дефекты, не покрытые изогнутыми слоями графенов.

ВУ с наиболее упорядоченной структурой получают при использовании метана и пропана. Таким образом, морфология ВУ зависит от следующих параметров реакции:

1) скорости осаждения — чем она меньше, тем более структурно упорядочение волокно;

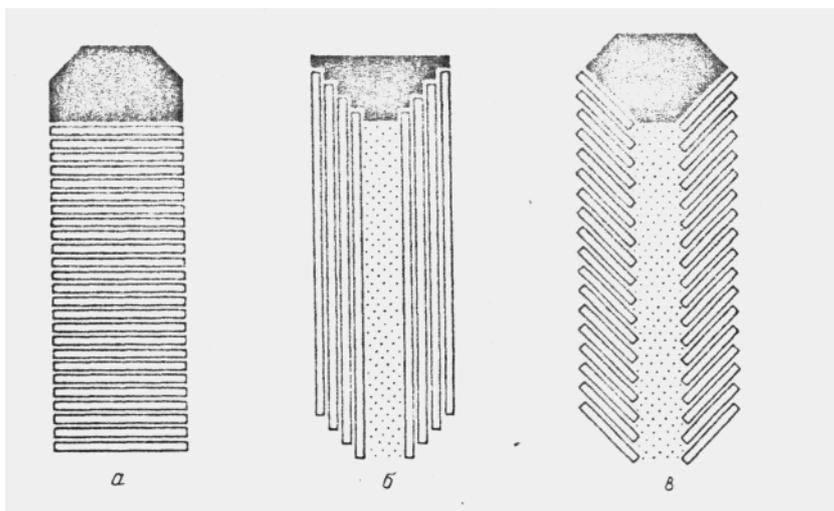
2) примеси, например хлор и диоксид серы в углероде, препятствуют формированию хорошо организованной тонкой структуры и способны вообще прекратить рост ВУ;

3) температуры отложения, которая находится в пределах 800-1200°C, а наибольший выход волокна достигается примерно при 1000°C.

При применении платино-железного катализатора температура процесса может быть понижена до 690°C. Медно-никелевые катализаторы также снижают температуру максимального выхода ВУ. При понижении температуры выход и структура ВУ практически не зависят от вида углеводорода и определяются в основном видом катализатора [124]. Механизм роста кроме катализатора определяется подложкой. Так, из смеси ацетилен с водородом (10:1) с никелевым катализатором на углеродной подложке образуются волокна аморфного, по-видимому, ленточного строения. В то же время на кремниевой подложке получают волокна с графитирующей структурой.

На рис. 10 представлены различные структуры углеродных волокон и показана взаимосвязь между частицей катализатора и образовавшимся в процессе роста волокна графитовыми слоями. На железном катализаторе при температуре 600°C в результате диспропорционирования монооксида углерода, используемого в смеси с водородом, образуются волокна, в которых графитовые слои расположены параллельно основанию частицы катализатора и перпендикулярно оси волокна (рис. 10а). Эта структура отличается от приведенной на рис. 10 б, где волокна росли при взаимодействии той же смеси газов с частицами железа, нанесенными на кремний. В этом случае графитовые слои располагались в направлении, параллельном оси волокна. Центральная область таких волокон является, как правило, пустотелой или заполнена менее

упорядоченным углеродом. Такие структуры обычно называют нанотрубками. На рис. 10 в представлена структура, которая может быть рассмотрена как промежуточная между предыдущими. Углеродные волокна последнего типа образовывались при разложении этилена в смеси с водородом на катализаторах, основными компонентами которых были медь и железо в виде порошков. При протекании этой реакции частицы катализатора принимают ромбическую форму и образуют структуру, в которой слои графита расположены под углом к осям волокон ("елочная укладка") [123].



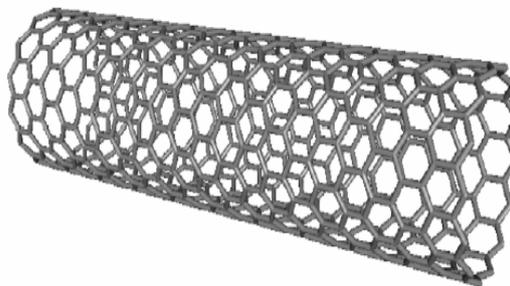
**Рис.10** Структуры «пластинчатых» (а), «трубчатых» (б) и «елочных» (в) углеродных волокон.

Форму волокон также можно регулировать. Так, например, при использовании катализатора, содержащего только железо, образуются прямые волокна. Преимущественно прямые и разветвленные волокна возникают при небольших добавках к железному катализатору меди. Разветвленные волокна образуются и в том случае, когда производят вторичное наращивание волокон. Повышение содержания меди в железном катализаторе до 30 ат. % приводит в основном к получению спиральных и разветвленных волокон. Высокое содержание меди (более 70 ат. %) вызывает рост преимущественно скрученных волокон с низкой кристалличностью [125].

Свойства ВУ могут меняться в широком диапазоне, прежде всего это зависит от соотношения углеродной и металлической составляющих в волокнистом углероде, а также природой катализатора [126].

Согласно [127] к углеродным нанотрубкам относят цилиндрические, полиэдрические и даже уплощенные (сплюснутые цилиндрические) частицы, имеющие внешний диаметр от 0,3 до 50 нм, а к углеродным нановолокнам относят нитевидные образования, не имеющие внутренней полости или содержащие периодические перегородки в этой полости, а также трубки с внешним диаметром больше определенной величины (по различным данным, больше 20, 50 или 100 нм).

Изображение одностенной углеродной нанотрубки приведено на рис. 11 [127].



**Рис.11.** Модель одностенной углеродной нанотрубки показывают завернутые в цилиндр графитовые листы.

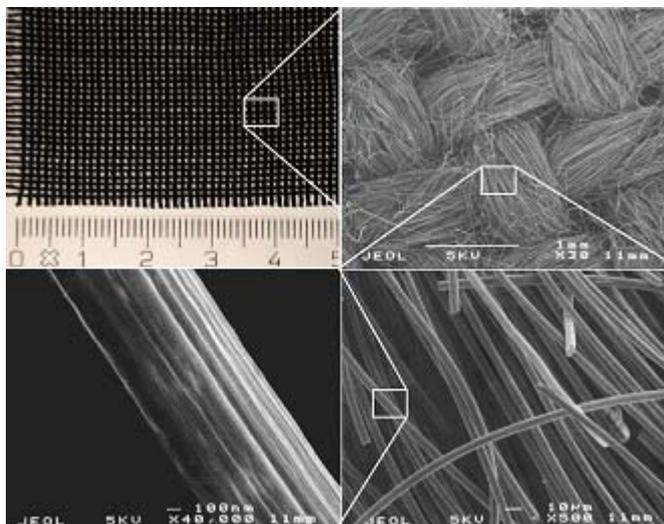
Диаметр трубки изменяется в пределах 0,4-2 нм и ее длина обычно составляет несколько микрон.

При скручивании большего количества слоев может получиться многостеночный цилиндр. Такой цилиндр называется многостеночной углеродной нанотрубкой [127]. Диаметр таких углеродных нанотрубок обычно больше 2 нм и их длина превышает 100 мкм.

В работе [128] были проведены исследования по изучению адсорбционных свойств ВУ, и было выявлено, что на поверхности ВУ существует большое многообразие центров адсорбции и закрепления активных компонентов катализаторов.

Волокнистые углеродные материалы, выполненные в виде тканей и войлоков, также находят широкое применение в катализе. Так в работе [129] были

исследованы активированные углеродные волокна (ACF), представляющий собой тканый углеродный материал из длинных нитей диаметром 0,5 мм, состоящих из связок ВУ диаметром 3-5 мкм (рис.12).



**Рис.12** Структурированный волокнистый материал (ACF).

Этот вид носителя имеет преимущественные характеристики по сравнению с традиционными активными углями, а именно:

- обладают высокой удельной поверхностью 600-3000 м<sup>2</sup>/г
- морфологическая сетка образована неглубокими микропорами с узким распределением по размерам, обеспечивающую быструю адсорбцию/десорбцию
- легкость использования (может гнуться и свертываться)
- обладает малым сопротивлением прохождению жидкости

Установлено, что активированные углеродные волокна имеют большой потенциал в качестве носителей катализаторов в виду разнообразия их форм и структурированности.

### 1.3.6. Катализаторы на основе углеродных материалов

Рассмотрим применение различных углеродных материалов в каталитических системах.

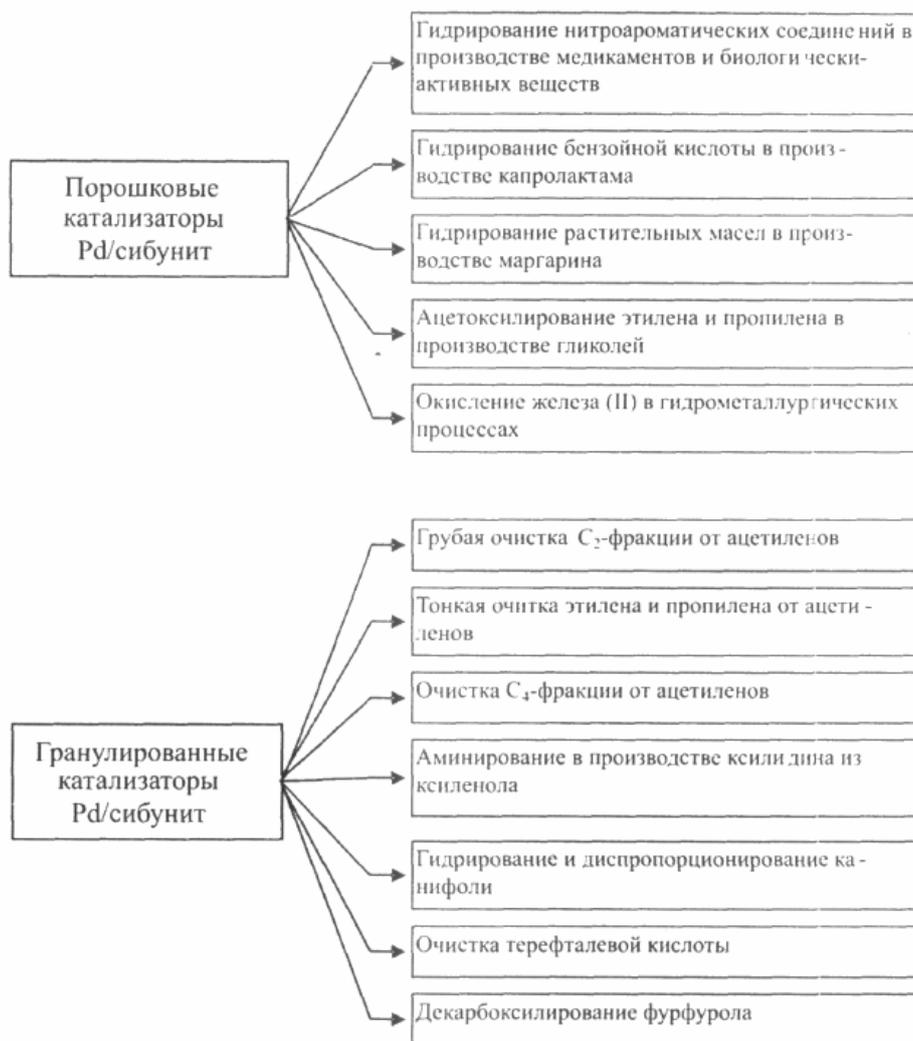
**Активные угли.** Активные угли используют в качестве подложки для самых разнообразных каталитических добавок. Для этих целей предпочтительнее средне-

и широкопористые угли, которые перед пропиткой обычно обеззоливают. В качестве катализатора гидрирования нередко используют порошковый активный уголь, пропитанный палладием. Активный уголь, пропитанный ацетатом цинка, кадмия или их смеси используют для получения винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты. Активность данного катализатора в значительной степени зависит от типа применяемого угля. Наибольшей активностью в этом процессе обладают катализаторы, приготовленные на углях, имеющих поры разного диаметра. На пропитанных хлоридом ртути активных углях получают винилхлорид из ацетилен и соляной кислоты. Активный уголь, пропитанный силикатами и фосфатами щелочных металлов, используют при дегидрохлорировании хлорэтана до винилхлорида [4,121].

***Пористый углерод-углеродный композиционный материал сибунит.***

Катализаторы на основе сибунита проявляют высокую активность в процессах гидрирования, гидроочистки, дегидрохлорирования, характеризуются значительным увеличением времени жизни катализаторов по сравнению с катализаторами на основе других носителей. Особенно ярко сибунит проявляет свои свойства как носитель кислотных, сульфидных и промотированных металлических катализаторов.

Сибуниты нашли применение в ряде процессов, в частности в качестве катализатора синтеза фосгена, но получили известность, главным образом, как уникальные подложки для нанесенных катализаторов. Наибольшее распространение получили катализаторы Pd/Сибунит. Спектр их использования представлен на рис.13 [122].



**Рис.13** Применение катализаторов Pd/сибунит.

В работе [130] был исследован процесс синтеза аммиака при невысоких температурах и давлениях в присутствии катализаторов на основе рутения и щелочного промотора, нанесенных на углеродный материал сибунит. Целью представленного исследования было определение влияния природы промотора и модификации носителя на активность катализаторов. Так, сибунит служит, во-первых, для увеличения поверхности активного компонента, во-вторых, для опосредованной передачи электронной плотности от щелочного металла к атомам рутения. Было установлено, что щелочные металлы способны внедряться в графитовые пакеты, составляющие структуру носителя и, таким образом, становятся менее доступными для веществ, снижающих и активность как промоторов (воды, кислорода).

В работе [131] был рассмотрен катализатор рутений на сибуните как катализатор гомомолекулярного изотопного обмена водорода для разделения изотопов водорода криогенной ректификацией. В работе исследованы разнопроцентные катализаторы: 1%Ru/сибунит, 2% Ru/сибунит и 4%Ru/сибунит. Подробно изучены свойства поверхности катализаторов, адсорбционные свойства и зависимость каталитической активности от температуры и давления. Показано, что наиболее активным является 4%Ru/сибунит, каталитическая активность которого в 600 раз превышает Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в 95 раз выше Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в 53 выше Ni/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Авторы [132] изучали процесс дегидрирования метанола и этанола в присутствии медь содержащих катализаторов на основе сибунита, промотирование этих каталитических систем Re и Zn, и влияние предварительного окисления носителя на свойства катализатора. Было показано, что в процессе дегидрирования метанола выход метилформиата составил 36,8% (T=325°C) в присутствии медьсодержащего образца на основе сибунита обработанного 20% азотной кислотой. Промотирование цинком повышает стабильность, но значительно снижает селективность процесса. Использование до 1%Re в качестве добавки увеличивает селективность процесса и стабильность работы катализатора, но значительно снижает конверсию метанола (8,6% при 300°C).

Также необходимо отметить практическую реализацию катализаторов на основе сибунита. Проведены промышленные испытания катализатора на жиркомбинатах в процессе гидрирования растительных масел. На основе палладиевых катализаторов разработаны технологии получения ключевых промежуточных продуктов (2,6-ксилидина и 1-этил-2-аминометилпирролидина) в производстве субстанций лекарственных препаратов лидокаина и сульпирида. Разработана технология синтеза 2,6-ксилидина и технология синтеза 1-этил-2-аминометилпирролидина. Создана мощность (100 кг/год) для наработки палладиевых катализаторов. Нарботана опытная партия субстанции сульпирида для проведения клинических испытаний, планируется выпуск установочной

партии препарата. Создана пилотная установка по производству 2,6-диметиланилина производительностью 1 т/год. На основе опытных партий 2,6-диметиланилина наработаны партии субстанции [133].

**Углеродные нанотрубки и нановолокна.** Было установлено, что при использовании катализаторов на основе углеродных волокон процесс гидрирования этилена протекал наиболее активно, и при этом каталитическая активность сохранялась на максимальном уровне в течение длительного времени. Авторы [125] допускают также и электронное взаимодействие между носителем и частицами катализатора, приводящее к смещению электронной плотности металла и, следовательно, к изменению характера взаимодействия катализатора и субстратов.

Отмечено, что сам волокнистый углерод также проявляет каталитические свойства. Установлена активность ВУ, полученного на основе монооксида углерода и железорудного материала, в синтезе метанола из СО и Н<sub>2</sub>. Каталитические свойства ВУ, по-видимому, обусловлены высокой дисперсностью металлических частиц, их равномерным распределением в объеме, хорошими адсорбционными свойствами [125]. В работе [134] были синтезированы и изучены углеродные нановолокна (CNF). В этом исследовании использовали метало- волоконные фильтры (SMF) в качестве катализаторов и носителей для роста CNF. SMF представляли собой никель и никельсодержащие сплавы. Углеродные нановолокна выращивали на SMF фильтрах каталитическим пиролизом этана в присутствии водорода в интервале температур 620-680°C. CNF/SMF композиты, как было исследовано, обладают большой удельной поверхностью, обусловленной наличием мезопор, высокой термической проводимостью и открытой 3D макроструктурой. Это подтверждает преимущества их каталитического применения, особенно в катализе сильно экзо- и эндотермических реакции в реакторах со структурированным каталитическим слоем. Так в работе [135] было изучено селективное гидрирование ацетилена до этилена. В этой работе в качестве носителя катализатора был использован CNF/SMF композит, а в качестве активного компонента – Pd. Было установлено,

что катализаторы на основе CNF/SMF носителя проявляли большую селективность в том случае, когда поверхность углеродного нановолокна была активирована пероксидом водорода. Поскольку данная обработка изменяет кислотность носителя, обусловленную образованием кислородсодержащих поверхностных групп, по мнению авторов, адсорбция ацетиленов по сравнению с этиленом повышается, и, следовательно, предпочтительно гидрирование ацетиленов. Это ведет к высокой селективности по этилену. Этот результат сравним с результатом для катализатора на основе ACF, который имеет большое количество кислотных групп на поверхности. В работах [129,136] применялись активированные углеродные волокна (ACF) в качестве носителей катализаторов, где активными компонентами были Pd, Pt, оксиды переходных металлов. В работе [129] был изучен процесс гидрирования 2-бутилен-1,4-диола в 2-бутен-1,4-диол на палладиевом катализаторе, где в качестве носителя катализатора применяли ACF. При использовании катализатора Pd/ACF селективность по 2-бутен-1,4-диолу составила 97% при конверсии исходного сырья 80%. Также было отмечено, что катализатор при многократном использовании сохранял свою активность, и селективность в течение более 375 часов.

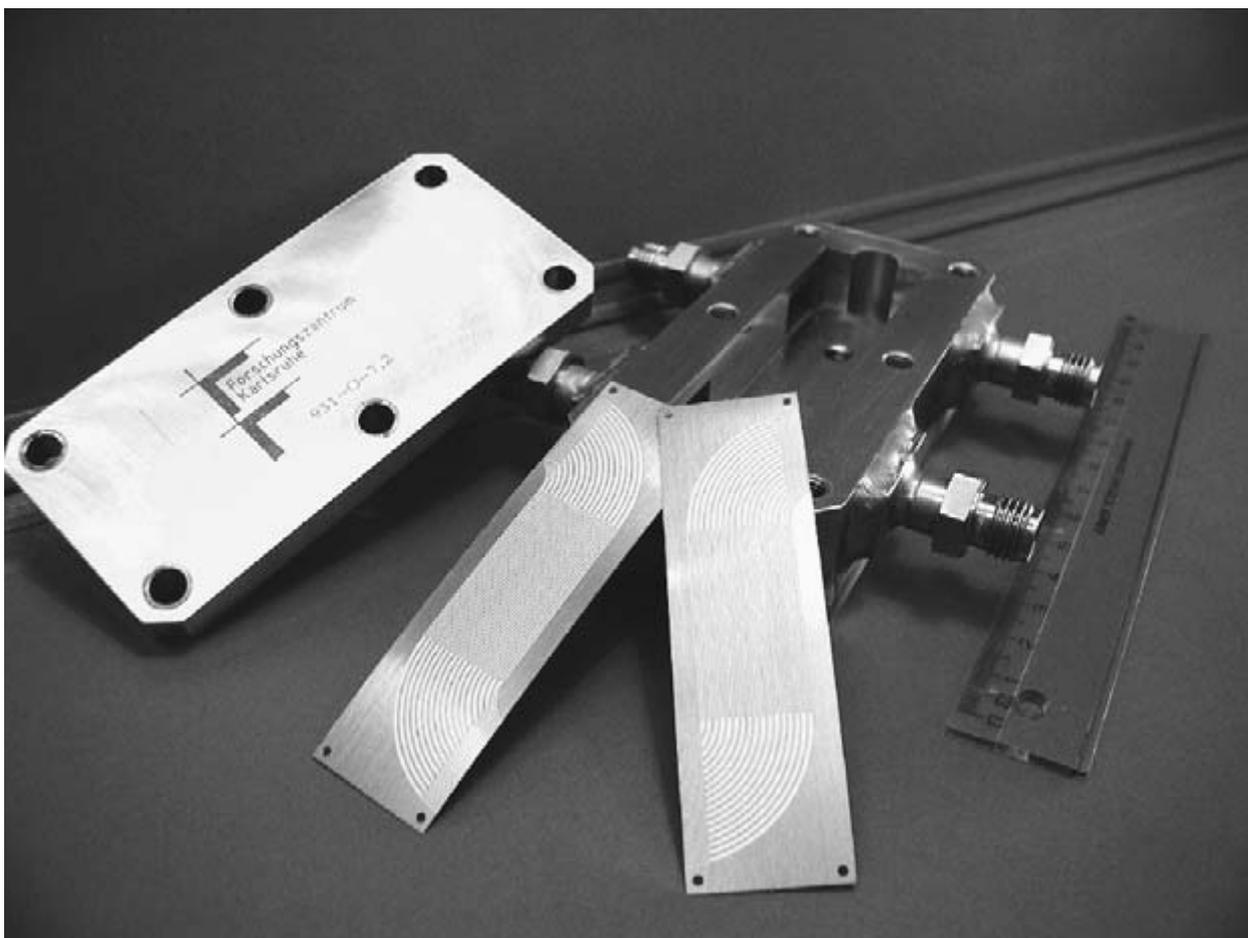
Таким образом, анализ литературы показывает, что изучению углеродных материалов уделяется огромное внимание, особенно из-за разнообразия их структур и свойств. Особый интерес представляет исследование их свойств в гетерогенных каталитических процессах для дальнейшего использования их в качестве носителей, а с учетом разнообразия форм углеродных носителей возможность использования катализаторов на их основе в реакторах различных конструкций.

#### **1.4 Реактора для структурированных катализаторов**

Реактора (от лат. re- приставка, означающая обратное действие, и actor - приводящий в действие, действующий), аппараты для осуществления химических реакций. Конструкция реакторов и их режим работы определяются типом реакции, фазовым состоянием реагентов, характером протекания процесса во времени (периодический, непрерывный, с

изменяющейся активностью катализатора) , режимом движения реакционной среды (периодический, полупроточный, с рециклом), тепловым режимом работы (адиабатический, изотермический, с теплообменом), типом теплообмена, видом теплоносителя.

Появление микроканальных систем (МК-системы) (рис. 14) в промышленности стимулировали особое направление развития химической инженерии, способствующее ускоренному внедрению современных технологий в самые различные отрасли производства.



**Рис. 14** Микроканальный реактор

Началом изучения МК-систем можно считать появление прототипов химических микрореакторов, впервые продемонстрированных в 1987г. компанией DuPont (США) [137]. Однако реального внедрения таких систем в практику химической технологии до настоящего времени практически не было.

До сих пор основой химических производств являются химические реактора больших объемов, которые непрерывно совершенствуются и занимают ведущее

место в получении самой различной химической продукции. Как показали исследования последних лет, химические МК-реакторы могут иметь существенное преимущество перед обычными, лишь в том случае, когда их используют для проведения энергоемких каталитических процессов или процессов в многофазных системах, например, для получения высококачественных масел из продуктов нефтепереработки; для очистки воздуха и окружающей среды от вредных газообразных веществ, например СО и СО<sub>2</sub>; конверсии природного газа и биогаза в ценные химические продукты или топливо; преобразования биомассы в жидкие топлива или водород; газификации биомассы для производства водорода или синтез-газа; производства энергоносителя для топливных элементов и т.д. [138].

В России исследования микроканальных систем ведутся в основном в направлении, связанном с получением водорода. В первую очередь это Институт Катализа им. Борескова СО РАН [139].

В Европе изучением и разработкой микрореакторов занимаются Институт Микротехники г. Майнц (Германия) [140], Институт Инженерной Химии Федеральной Политехнической Школы Лозанны (Швейцария) [141]. В США – 2 института (МБИ и ONAMI) на базе Оригонского Государственного Университета [142-144].

В принципе, химические отрасли промышленности могут получать существенный выигрыш при использовании МК-систем и компактных реакторов в технологических циклах как основных, так и вспомогательных производств. Компактные и мобильные установки на их основе позволяют наладить производство необходимых, но используемых в малом количестве веществ непосредственно в местах их потребления. Кроме того, наличие набора таких реакторов различной функциональной направленности позволяет достаточно быстро изменять технологическую схему химических производств, создавая малотоннажные установки на базе гибких, быстро перестраиваемых мини-заводов. Например, для увеличения мощности производства достаточно увеличить число параллельно действующих микрореакторов [145].

Анализ полученных исследований показывает, что выбор носителя для катализаторов дегидрирования метилового и этилового спиртов существенным образом влияет на физико-химические свойства каталитических систем и должен проводиться на основе комплексного изучения. В частности, необходимо исследовать сам носитель в изучаемом процессе и его взаимодействие с другими компонентами каталитической системы.

На основании работ, рассмотренных в литературном обзоре можно сделать вывод, что направление, связанное с разработкой новых высокоактивных и селективных каталитических систем для конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов полученных из биомассы представляет большой интерес на сегодняшний день. При этом изучение возможности применения в качестве носителей новых углеродных материалов в значительной степени способствует решению данной задачи. А разработка технического решения для использования углеродных материалов позволит приблизиться к конкретным решениям на производстве.

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Методика проведения экспериментов**

#### **2.1.1. Описание экспериментальной установки**

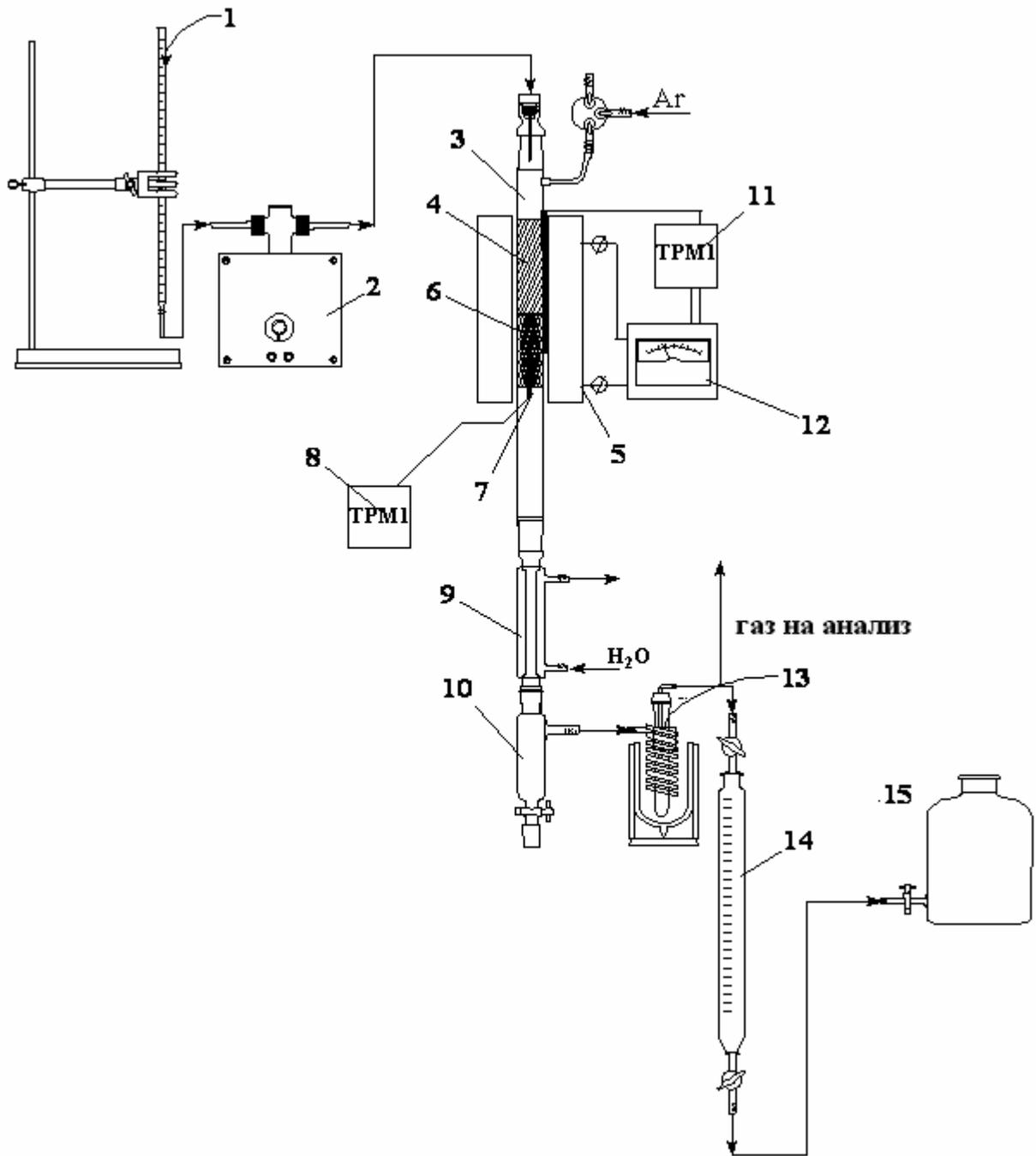
Эксперименты по изучению процесса дегидрирования спиртов в присутствии образцов катализаторов проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке проточного типа (рис. 15).

Образец катализатора (6) загружали в кварцевый реактор (3), помещенный в печь с электрообогревом (5). Контроль температуры осуществляли с помощью термопары хромель-копель (7) и измерителя ТРМ 1 (8).

Температуру в печи поддерживали с помощью регулятора ТРМ 1 (11) и электронного реле РЭР-10М (12) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Разогрев катализатора до необходимой температуры осуществляли в токе аргона, подаваемого из баллона через редуктор и вентиль тонкой регулировки.

При достижении необходимой температуры, сырье из бюретки (1) подавали микродозатором (2) в верхнюю часть реактора, где на кварцевой насадке происходило его испарение. Жидкие продукты реакции охлаждали и конденсировали в водяном холодильнике - конденсаторе (9) и собирали в приемнике (10). Пары жидких продуктов конденсировали в низкотемпературной ловушке (13), охлаждаемой смесью льда и хлорида натрия ( $-21^\circ\text{C}$ ). Объем полученного газа регистрировали с помощью газометра (14), соединенного с напорной склянкой (16). Сброс газа осуществляли под тягу. По окончании каждого эксперимента жидкие и газообразные продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ (15).



**Рис 15.** Схема лабораторной установки

1 - бюретка; 2 - микродозатор; 3 - кварцевый реактор; 4 - кварцевая насадка; 5- электропечь; 6 - катализатор; 7 - термопара; 8 - измеритель; 9 - холодильник-конденсатор; 10 – приемник жидких продуктов; 11 – регулятор; 12 – реле; 13 - низкотемпературная ловушка; 14- газометр; 15– напорная склянка.

## 2.1.2. Анализ продуктов

### 2.1.2.1. Анализ жидких продуктов

Методика предназначена для хроматографического определения состава и количества жидких продуктов в реакционной смеси. Для этого использовали хроматограф Цвет 800 с детектором по теплопроводности. Газ-носитель - гелий (P = 5 атм.).

#### *Анализ продуктов конверсии метилового спирта.*

Колонка хроматографа изготовлена из нержавеющей стали, длиной 1,5 м и диаметром 3 мм, заполнена Porapak T. Условия анализа: нагрев колонок в программе от 60 до 160°C со скоростью 10 °C/ мин, начиная с 15 минуты анализа - температура испарителя 150°C, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 100мА, температура катарометра 180°C. Исследуемые пробы вводили поочередно при помощи микрошприца МШ-10 через головку испарителя. Объем пробы 1 мкл. Время удерживания компонентов: воздух - 15"; диметиловый эфир - 6'; метилформиат - 14' 20"; формальдегид – 8'; метанол - 12' 36"; вода - 9'56". Продолжительность анализа 24 минуты.

Для количественного определения состава жидких продуктов реакции использовали метод внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов. Поправочный коэффициент определяли как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах:

$$\frac{S_i}{S_{cm}} = f\left(\frac{g_i}{g_{cm}}\right),$$

где  $S_i$ ,  $S_{ct}$  - площади пиков определяемого вещества и стандарта;  $g_i$ ,  $g_{ct}$  - их весовые соотношения. За стандарт принят изопропанол.

Для определения содержания компонентов измеряли площади соответствующих пиков. Площадь пика определяли по формуле:

$$S = h \times a \times M$$

где  $h$  - высота пика, мм;  $a$  - ширина пика, измеренная на середине его высоты, мм;  $M$  - масштаб записи пика. Процентное содержание каждого компонента вычисляли по формуле (21):

$$C = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

где  $S_i$  - площадь пика искомого компонента, мм<sup>2</sup>;

$k_i$  – поправочный коэффициент для данного компонента.

### ***Анализ продуктов конверсии этилового спирта.***

Колонка хроматографа изготовлена из нержавеющей стали, длиной 1,5 м и диаметром 3 мм, заполнена Porapak Q. Условия анализа: программируемое изменение температуры колонки от 120 до 180°C, со скоростью нагрева 10 градусов в минуту после предварительной экспозиции колонки при 120°C в течении 8 минут 15 секунд. Температура испарителя 150°C, температура катарометра 150°C, ток моста катарометра 100 мА. Расход газа-носителя 30 мл/мин.

Исследуемые пробы вводили поочередно при помощи микрошприца МШ-10 через головку испарителя. Объём пробы 1 мкл. Время удерживания компонентов: воздух – 43" вода – 1' 27"; ацетальдегид – 4' 10"; этанол – 6' 15"; ацетон - 10' 7"; изопропанол – 11' 17"; диэтиловый эфир – 13' 56"; метилэтилкетон – 16' 12"; этилацетат – 17' 8"; бутанол-1 – 19' 9". Продолжительность анализа – 22 минуты.

Для количественного определения состава жидких продуктов реакции использовали метод внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов. Поправочный коэффициент определяли как тангенс угла наклона прямой линии, построенной в координатах:

$$\frac{S_i}{S_{cm}} = f\left(\frac{g_i}{g_{cm}}\right),$$

где  $S_i$ ,  $S_{ст}$  - площади пиков определяемого вещества и стандарта;  $g_i$ ,  $g_{ст}$  - их весовые соотношения. В качестве стандарта использовали изопропанол. Поправочные коэффициенты:

Для определения содержания компонентов измеряли площади соответствующих пиков. Площадь пика определяли по формуле:

$$S = h \times a \times M$$

где  $h$  - высота пика, мм;  $a$  - ширина пика, измеренная на середине его высоты, мм;  $M$  - масштаб записи пика.

Процентное содержание каждого компонента вычисляли по формуле:

$$C = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

где  $S_i$  - площадь пика искомого компонента, мм;

$k_i$  – поправочный коэффициент для данного компонента.

#### 2.1.2.2. Анализ газообразных продуктов.

Анализ газообразных продуктов реакции, содержащих  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и углеводородов, проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора катарометра и трех насадочных колонок из нержавеющей стали диаметром 3 мм: колонка А длиной 3 м, сорбент-уголь СКТ, газ-носитель - аргон; колонка Б длиной 1,7 м, заполнена молекулярными ситами 5А, газ-носитель - гелий; колонка В длиной 2 м, сорбент Полисорб. Давление гелия и аргона = 5 атм.

Анализируемым газом последовательно продували петли кранов дозаторов и далее пробу вводили в колонку А и Б. По завершении анализа на колонке Б, газ подавали на колонку В.

Условия анализа  $H_2$ :

Температура термостатирования колонки  $130^\circ C$ , газ-носитель аргон, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра = 70мА, температура катарометра =  $180^\circ C$

Условия анализа  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ :

Температура термостатирования колонки 75°C, газ-носитель гелий, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 100мА, температура катарометра 160°C

Калибровочные коэффициенты определяли следующим образом:

- колонка А – После напуска порции гелия на анализ в колонку А получали пик гелия площадью  $S$  (берется среднее значение по пяти пикам). Далее получали среднее значение пика водорода  $S$ , коэффициент рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{S_{H_2}^{\text{калиб.}}}{S_{He}^{\text{калиб.}}},$$

-колонка Б: - После напуска порции аргона на анализ в колонку Б получали пик аргона (средний по пяти пикам). Далее на колонке получали пики индивидуальных газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$ , коэффициент рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{S_{Ar}^{\text{калиб.}}}{S_i^{\text{калиб.}}},$$

-колонка В: таким же образом, как на колонке Б получали площади пиков  $Ar$  и  $CO_2$  коэффициент рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{S_{Ar}^{\text{калиб.}}}{S_{CO_2}^{\text{калиб.}}},$$

Значение калибровочных коэффициентов проверяли каждые два месяца. Ежедневно хроматограф калибровали по  $He$  и  $Ar$ .

Для расчета состава газа (% об) были использованы формулы:

$$C_{H_2} = \frac{S_{H_2} \cdot M_{H_2}}{K_{H_2} \cdot S_{H_2} \cdot M_{H_2}} \cdot 100\%$$

$$C_{CO} = \frac{S_{CO} \cdot K_{CO} \cdot M_{CO}}{S_{Ar} \cdot M_{Ar}} \cdot 100\%$$

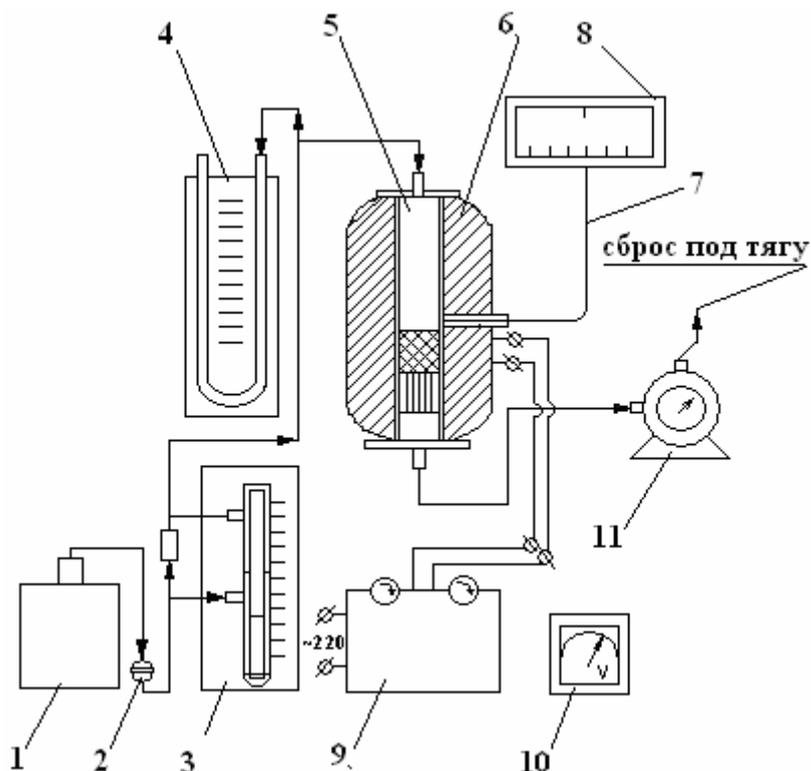
$$C_{CH_4} = \frac{S_{CH_4} \cdot K_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{S_{Ar} \cdot M_{Ar}} \cdot 100\%$$

$$C_{CO_2} = \frac{S_{CO_2} \cdot K_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{S_{ArII} \cdot M_{ArII}} \cdot 100\%$$

Расчёт состава продуктов, материального баланса опытов и выходных показателей процесса осуществлялся с помощью программного комплекса в среде Excel.

### 2.1.3. Методика синтеза углеродных волокон

Синтез углеродных волокон проводили на лабораторной установке проточного типа, схема которой показана на рис. 16.



**Рис 16.** Схема лабораторной установки для синтеза углеродных волокон. 1–газовый баллон; 2–регулятор расхода; 3–реометр; 4–U-образный манометр; 5–реактор; 6–печка; 7–термопара; 8–вторичный прибор; 9–вариатор; 10–вольтметр; 11 – газовой счетчик.

Исходный газ из газового баллона (1) через регулятор расхода (2) подавали в реактор (5). Скорость подачи газа регулировали регулятором расхода (2) и замерялась реометром (3). Измерение объема отходящего газа осуществляли с помощью барабанного газового счетчика марки ГСБ-400 (11). Давление в системе фиксировали водяным U-образным манометром (4). Нагрев и регулирование температуры в реакторе осуществляли варьированием мощности нагрева печи

(6), в которую помещался реактор. Печь включали в сеть переменного тока через вариатор (9), подаваемое напряжение фиксировали с помощью вольтметра (10). Температура в реакционной зоне измеряли хромель-алюмелевой термопарой (7) и регистрировалась вторичным прибором (8).

Перед началом эксперимента в реактор загружали навеску металлсодержащего катализатора, проверяли реакционную систему на герметичность и продували исходным газом в количестве, превышающем объем реактора в 3-5 раз.

После продувки реактора поток газа перекрывали и на клеммы печи подавали ток с напряжением 140-150 В. По достижении необходимой температуры, в реактор начинали подавать исходный газ с заданным расходом. Нами были синтезированы образцы углеродных волокон (нанотрубок) в присутствии кобальт-, никель- и железосодержащего катализаторов.

В качестве кобальтсодержащего катализатора использовали кобальт (II) углекислый основной водный ( $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{CO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ГОСТ 540778. В качестве исходного газа, пропускаемого через реактор, использовали пропан-бутановую фракцию. Температура синтеза составляла 700°C.

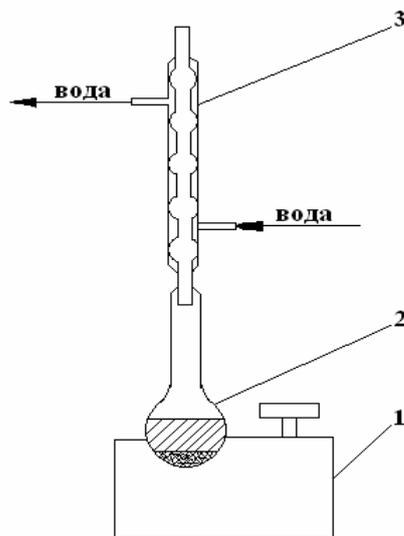
Никельсодержащий катализатор представлял промышленный катализатор ГИАП-16 (массовая доля никеля в пересчете на NiO 26,5%, массовая доля кальция в пересчете на CaO 10%, массовая доля алюминия в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 57%). Исходный газ – пропан-бутановая фракция. Температура синтеза – 700°C.

В качестве железосодержащего катализатора был использован катализатор синтеза аммиака марки СА-1В. Исходный газ – ретурные газы аммиачного производства (состав газа: CO – 60%, CO<sub>2</sub> – 28%, N<sub>2</sub> – 4%, остальное – H<sub>2</sub>). Температура синтеза – 400°C.

#### **2.1.4. Деметаллизация углеродных волокон.**

С целью удаления кобальта, никеля и железа образцы углеродных нанотрубок подвергали деметаллизации соляной кислотой. Схема установки представлена на рис. 17.

Образцы помещали в термостойкую колбу, заливали 37%-раствором соляной кислоты и, либо выдерживали 48 часов в этом растворе при периодическом перемешивании, либо кипятили содержимое колбы с обратным холодильником в течение 12 часов. Масса соляной кислоты в 30-50 раз превосходила массу навески углеродного волокна.



**Рис. 17.** Схема лабораторной установки для проведения деметаллизации. 1 – водяная баня; 2 – круглодонная колба; 3 – обратный холодильник.

Деметаллизированные углеродные волокна (углеродные нанотрубки - УНТ) отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на наличие хлорид-ионов. Определение наличия хлорид-ионов осуществляли путем добавления в емкость, содержащую пробу промывной воды раствора нитрата серебра. Наличие хлорид-ионов подтверждалось появлением белого осадка хлорида серебра. После отмывки образец 24 часа высушивали при комнатной температуре и 3 часа в термостате при температуре 105°C. Высушенный деметаллизированный углеродный материал хранили в плотно закрытой колбе для дальнейших исследований.

### 2.1.5. Методика приготовления катализаторов

В ходе проведения опытов по изучению превращения низших алифатических спиртов были изучены катализаторы на основе следующих

материалов: активированного углеродного волокна (ACF) , углерод - углеродного композиционного материала сибунит марки П – 232 (КТИТУ СО РАН, Россия), а так же образцы углеродных нанотрубок (УНТ) полученных на соответствующих металлах (Co, Ni и Fe). Свойства углеродных материалов представлены в табл. 2.

**Табл. 2.** Свойства углеродных носителей

<b>Носитель</b>	<b>Объем пор, см<sup>3</sup>/г</b>	<b>Удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г</b>
<b>УНТ-Co</b>	1.9	103
<b>УНТ-Fe</b>	3.3	173
<b>УНТ-Ni</b>	2.4	65
<b>ACF</b>	0.5	800
<b>Сибунит</b>	0.57	262

Катализаторы готовили методом пропитки носителя раствором исходной медьсодержащей соли соответствующего носителя. В качестве исходных солей были выбраны: медь (II) азотнокислая трехводная ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) – “АО Экрос”, ч.д.а. ГОСТ 4163-68.

Пропитку исходного носителя проводили следующим образом. Навеску анализируемого образца углеродного материала помещали в фарфоровую чашечку, высушивали при 100°C, прокаливали при 200°C в течение 1 часа, затем остужали в эксикаторе и взвешивали. Расчет количества исходной соли, требуемой для приготовления катализаторов, содержащих  $n$  % массовых металлической меди, приведен ниже.

Определения массы металла ( $m_{\text{Cu}}$ ) проводили по формуле:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{n \times m_{\text{носителя}}}{(100 - n)}$$

где  $m_{\text{носителя}}$  – масса углеродного материала, используемого в качестве носителя. Далее, по формуле проводили вычисление массы соли меди, необходимой для введения данной массы металлической меди:

$$m_{\text{СолиCu}} = \frac{m_{\text{Cu}} \times M_{\text{СолиCu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

Где  $M_{\text{Cu}} = 63,5$  г/моль, а  $M_{\text{соли Cu}}$  составляла 255,5 г/моль для нитрата меди (II).

После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 110°C в течение 2 часов в сушильном шкафу, при температуре 200°C в течение 2 часов и при температуре 300°C в течение 3 часов в реакторе и восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  один час при температуре 120°C, а затем температуру поднимали до 300°C и продолжали восстановление в течение трех часов. Выбор режима восстановления обусловлен результатами исследований режимов восстановления, проведенных на кафедре «Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова» ранее.

## **2.2. Физико-химические методы исследования катализаторов**

### **2.2.1. Исследование поверхности медьсодержащих катализаторов методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ)<sup>1</sup>**

В основе работы ССМ лежит использование зависимости величины взаимодействия между зондом в виде острой вольфрамовой иглы и поверхностью исследуемого образца от величины расстояния зонд-образец. Исследование поверхности проводилось на силовом зондовом микроскопе СЗМ-NanoEducator компании НТ-МТД (рис. 18).

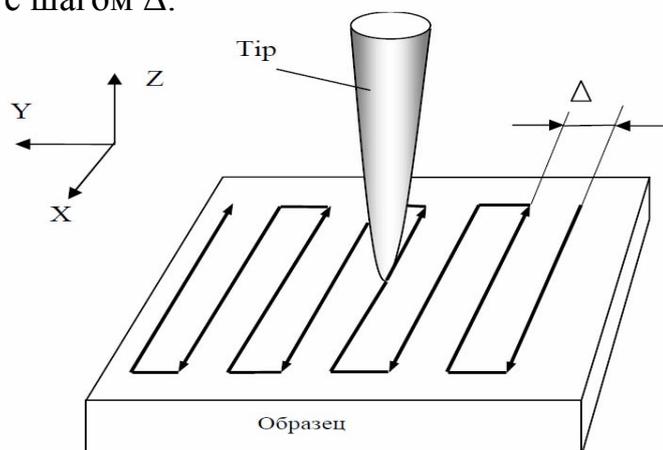
---

<sup>1</sup> Исследования поверхности катализаторов произведены в ФПКПК НИЯУ МИФИ в рамках повышения квалификации по программе «Физика и технология наноструктур»



**Рис. 18.** Силовой зондовый микроскоп NanoEducator

При работе прибора образец движется в плоскости X-Y (рис. 19) построчно, таким образом, что кончик иглы постепенно проходит над всей заданной площадью образца с шагом  $\Delta$ .

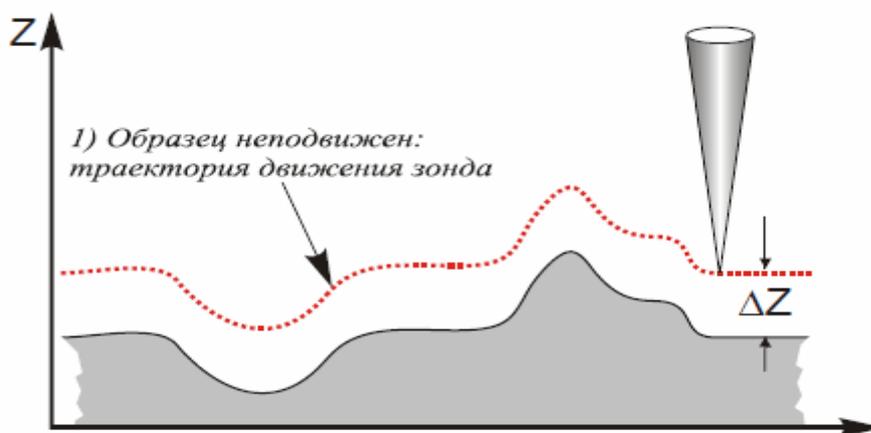


**Рис. 19.** Принцип сканирования СЗМ.

В процессе сканирования зонд может находиться над участками поверхности, имеющими различные физические свойства, в результате чего величина и характер взаимодействия зонд - образец будут изменяться. Кроме того, если на поверхности образца есть неровности, то при сканировании будет изменяться и расстояние  $\Delta Z$  между зондом и поверхностью, соответственно будет изменяться и величина локального взаимодействия.

В процессе сканирования величина локального взаимодействия поддерживается постоянной с помощью системы автоматического слежения, которая, регистрируя сигнал взаимодействия (силу), поддерживает его среднее значение на постоянном уровне. Это осуществляется за счет перемещения образца по вертикали (ось Z) специальным движителем - сканером таким образом, чтобы величина взаимодействия оставалась постоянной в процессе сканирования.

На рис. 20 показана траектория движения зонда относительно образца при сохранении постоянной величины взаимодействия зонд-образец. Величина взаимодействия зонд с поверхностью в общем случае зависит как от величины зазора зонд-поверхность, так и от локальных характеристик поверхности, так что такое смещение образца системой автоматического слежения может происходить в результате одновременного влияния, как изменений рельефа, так и физико-химических свойств поверхности образца.



**Рис. 20.** Траектория движения зонда относительно образца.

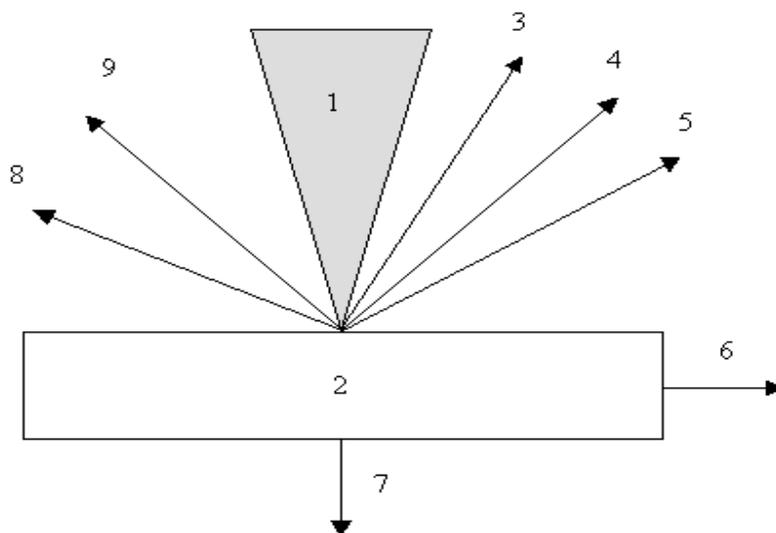
Параметры зонда:

- диапазон резонансных частот от 6 до 14 кГц (типичная 8 кГц).
- радиус кривизны - 100 нм (до 10нм).
- пространственное разрешение: X-Y ~50 нм
- скорость сканирования по оси X – 200 нм\сек

### 2.2.2. Исследование поверхности катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)<sup>2</sup>

Растровая электронная микроскопия – метод исследования объекта с высоким пространственным разрешением, основанный на получении сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом при сканировании поверхности исследуемого объекта остросфокусированным электронным пучком.

Принцип действия растровой электронной микроскопии основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов - зондом. Как показано на рисунке 21, в результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодоллюминесцентного 8 и рентгеновского 9.



**Рис. 21.** Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом. 1–электронный луч, 2–объект, 3–отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5–Оже-электроны, 6 – ток поглощенных электронов, 7 – прошедшие электроны, 8 – катодоллюминесцентное излучение, 9 – рентгеновское излучение.

<sup>2</sup> Автор приносит благодарность сотруднику ГЕОХИ РАН Пономаревой Е.А. за помощь в проведении анализов

Основными источниками для получения изображения поверхности образца на растровом электронном микроскопе являются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в растровой электронной микроскопии как дополнительные источники информации.

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. В растровой электронной микроскопии она определяется:

- площадью сечения или диаметром зонда,
- контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой,
- областью генерации сигнала в образце.

Диаметр зонда зависит от конструкции и качества узлов микроскопа и, прежде всего, от электронной оптики. Современные растровые электронные микроскопы обладают усовершенствованной конструкцией, что позволяет уменьшить диаметр зонда до 5-10 нм.

Анализ был проведен в лаборатории растровой электронной микроскопии ГЕОХИ РАН на приборе JEOL JSM-6700 (рис.22).

В растровом электронном микроскопе JSM-6700F используется разработанная фирмой JEOL коническая объективная линза с сильным возбуждением. Это дает возможность исследовать большие образцы с гарантированным разрешением 1,0 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. Камера образцов вмещает образцы диаметром до 200 мм.



**Рис. 22.** Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6700.

РЭМ изображения были получены при следующих условиях:

- Разрешение: 1,0 нм
- Ускоряющее напряжение: 0,5 до 30 кВ (53 ступени)
- Увеличение: от  $\times 100$  до  $\times 650\,000$  (в режиме SEM).

### **2.2.3. Исследование катализаторов методом РФЭС<sup>3</sup>**

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  $C1s$  ( $E_{св}=285.0$  эВ) носителя. Точность измерений энергии связи составляла  $\pm 0.1$  эВ.

---

<sup>3</sup> Исследования катализаторов методом РФЭС производились в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Погрешность определения интегральных интенсивностей не превышает 5-10%, атомных соотношений в гомогенных образцах  $\pm 10\%$ . Для разделения плохоразрешенных линий использовали расчетную программу, позволяющую проводить деконволюцию спектров путем их аппроксимации дублетами, являющимися комбинацией 2-х смешанных функций Гаусса-Лоренца. Программа также учитывает кривизну фона.

#### **2.2.4. Исследование катализаторов методом РФА<sup>4</sup>**

Исследование образцов методом РФА проводили при на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Измерения проводили в режиме пошагового сканирования с шагом  $0.1^\circ$ , время экспозиции на точку 3 сек.

---

<sup>4</sup> Исследования катализаторов методом РФА проводились в МГУ им. М.В. Ломоносова

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Исследование закономерности конверсии метанола

##### 3.1.1. Конверсия метанола в присутствии металлсодержащих углеродных нанотрубок

На первом этапе был исследован процесс превращения метанола в присутствии углеродных нанотрубок (УНТ), содержащих различные металлы. Характеристики исходных УНТ представлены в таблице 3.

Табл. 3. Физико-химические показатели углеродных волокон на основе Co, Ni и Fe.

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

Образцы УНТ показывают различные значения конверсии в процессе превращения метанола (рис 23).

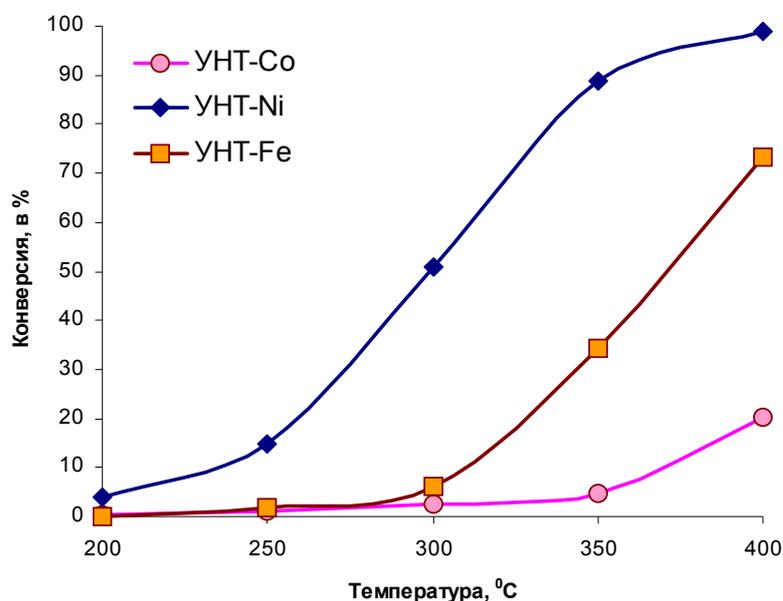


Рис 23. Конверсия метанола в присутствии УНТ

Наиболее активным, является образец УНТ-Ni, по-видимому, это связано с тем, что в его состав входит  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , являющийся катализатором в процессе синтеза углеродного волокна.

Разница активностей УНТ-Co и УНТ-Fe может быть объяснена различным содержанием металлов, заключенных в их структуру, а так же большей удельной поверхностью и объемом пор УНТ-Co.

Состав продуктов, полученных в присутствии различных образцов УНТ, представлен в таблицах 4-6.

**Табл. 4.** Состав продуктов (в % мольн.) превращения метанола в присутствии УНТ-Co

Т, С	MeOH	Вода	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>250</b>	97,63	0,55	1,25	0,57	следы	-
<b>300</b>	95,51	0,56	2,73	1,20	следы	-
<b>350</b>	89,18	0,72	6,86	3,24	следы	-
<b>400</b>	58,38	0,58	27,25	13,61	0,09	0,09

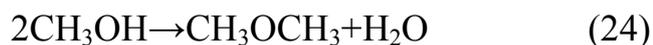
В присутствии катализатора УНТ-Co в продуктах содержатся водород и монооксид углерода в мольном соотношении близком 2:1 (табл. 4). Это свидетельствует о протекании реакции разложения метанола на синтез-газ (19).



При 400°C появляется незначительное количество углекислого газа и метана. Эти газы образуются в результате последовательных реакций (20-22), а также реакции паровой конверсии метанола (23).



В присутствии УНТ-Ni в продуктах (табл. 5), начиная со 200°C, наблюдается увеличение содержание диметилового эфира и воды, которые образуются на кислотных центрах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , заключенного в структуру волокна, по реакции дегидратации метанола (24):



**Табл. 5.** Состав продуктов (в % мольн.) превращения метанола в присутствии УНТ-Ni

Т, С	MeOH	ДМЭ	Вода	H <sub>2</sub>	СО	СО <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
200	99,48	0,09	0,43	-	-	-	-
250	96,58	1,30	2,12	-	-	-	-
300	87,98	5,16	6,50	0,25	0,11	следы	-
350	31,16	24,18	42,48	1,49	0,61	0,08	следы
400	19,19	30,61	47,16	2,00	0,61	0,28	0,15

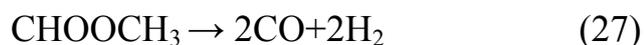
При температуре выше 300°C газообразные продукты. При этой температуре содержатся водород и монооксид углерода в мольном соотношении близком 2:1 по реакции разложения метанола (19). При дальнейшем увеличении температуры в продуктах появляются СО<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub>. Это можно объяснить протеканием последовательных реакций с участием СО (20) и (21). Образование углекислого газа также возможно в результате реакции метанола с водой (23), поступающей в реакционную среду вместе с метанолом или образующейся в ходе реакции (24). Углекислый газ, в свою очередь, может превращаться в метан по реакции (22).

В присутствии в качестве катализатора УНТ-Fe (табл. 6) в температурном интервале 200-300°C в составе продуктов наблюдается метилформиат, образующийся по реакции дегидрирования метилового спирта (25):



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:



**Табл. 6** Состав продуктов (в % мольн.) превращения метанола в присутствии УНТ-Fe

<b>T, C</b>	<b>MeOH</b>	<b>MФ</b>	<b>Вода</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
<b>200</b>	99.59	0.01	0.40	следы	-	-	-
<b>250</b>	99.43	0.07	0.37	0.13	-	-	-
<b>300</b>	86.81	0.04	0.45	8.00	3.15	1.09	0.46
<b>350</b>	46.80	-	0.83	30.78	10.69	6.79	4.11
<b>400</b>	13.64	-	2.30	48.63	13.10	14.47	7.86

При 300°C начинается разложение метанола на синтез-газ по реакции (19). Кроме того, в продуктах присутствуют углекислый газ и метан, что свидетельствует о протекании последовательных реакций, с участием монооксида углерода (20) и (21). Также возможно протекание реакций (22) и (23). В присутствии железа CO восстанавливается водородом до CH<sub>4</sub> (20) и окисляется водой до CO<sub>2</sub> (21), что наблюдается и в данном случае.

### 3.1.2 Конверсия метанола в присутствии углеродных носителей

В присутствии деметаллизированных образцов (УНТ) синтезированных на основе Co (УНТ-1) и Fe (УНТ-3) незначительная конверсия метанола до 2% наблюдается при температуре 400°C. Образец на основе Ni (УНТ-2) проявляет значительно большую активность в процессе превращения метанола, конверсия при 400°C более 75%. Углеродные носители АСF и Сибунит не проявили активности. Распределение продуктов конверсии метанола в присутствии деметаллизированных углеродных волокон представлено и в табл. 7.

Большая активность образца УНТ-2 и образование в его присутствии диметилового эфира (ДМЭ) и воды, по-видимому, обусловлены кислотными свойствами  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (носитель катализатора синтеза УНТ-Ni), который не может быть полностью удален в процессе деметаллизации. Наличие продуктов, представленных в табл. 7, может быть обусловлено протеканием реакций (19-24).

**Табл. 7.** Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии УНТ при разных температурах.

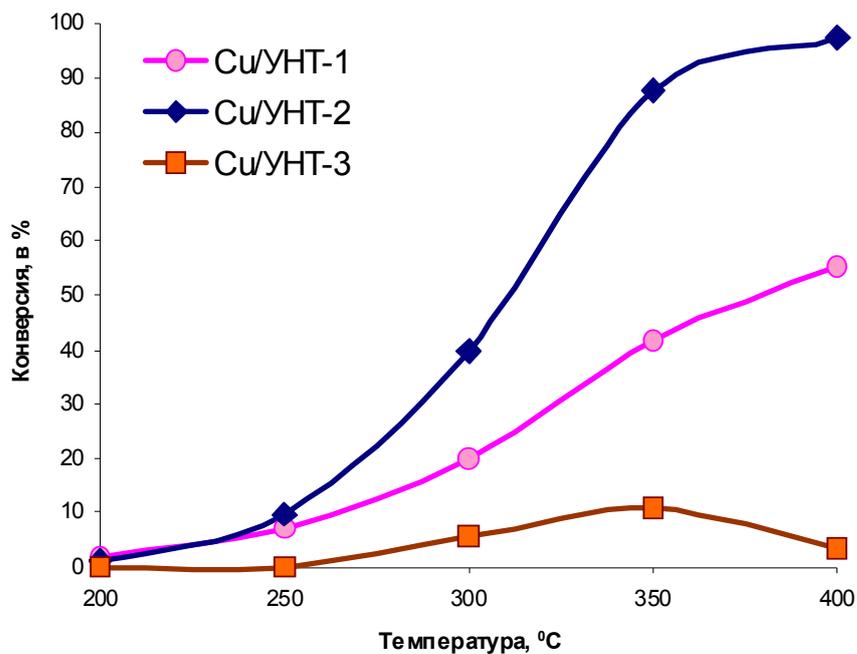
Носитель	T <sup>o</sup> C	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	DMЭ	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>УНТ-2</b>	200	99.47	0.47	0.06	-	-	-	-
	250	96.80	2.03	1.17	-	-	-	-
	300	84.10	8.72	5.18	1.40	0.59	следы	-
	350	44.42	31.12	22.95	1.04	0.40	0.05	следы
	400	20.81	41.48	35.36	1.48	0.50	0.21	0.16
<b>УНТ-1</b>	400	99.72	0.26	следы	-	-	-	-
<b>УНТ-3</b>	400	94.21	0.23	-	3.04	0.65	0.20	1.67

### **3.1.3. Конверсия метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей**

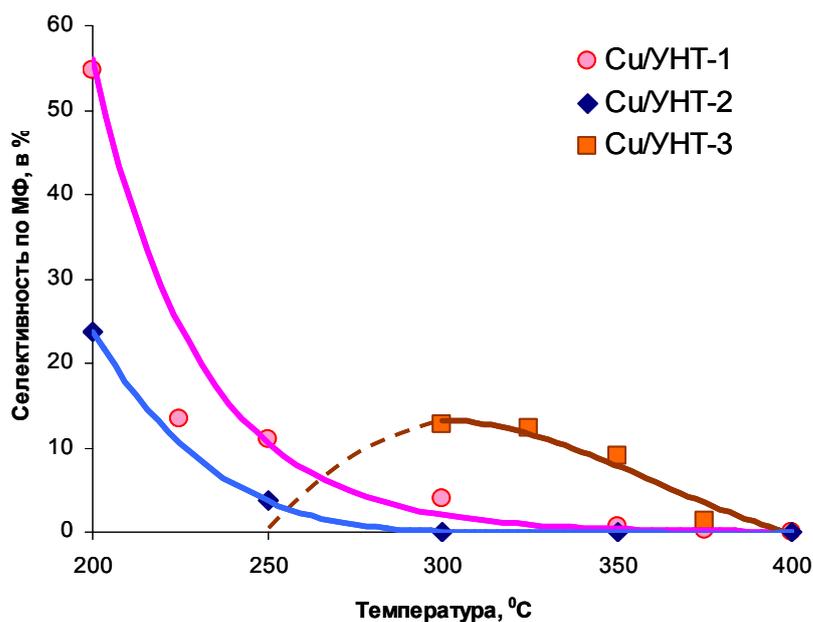
Были исследованы образцы деметаллизированных углеродных волокон, сибунита и АСФ в качестве носителя для медного катализатора в процессе дегидрирования метанола. Содержание активного компонента выбрано исходя из литературных данных [114] в которых показано, что содержание Cu в количестве 5% масс. является оптимальным в процессе дегидрирования метанола.

В присутствии медьсодержащих систем на основе УНТ-1 заметная конверсия метанола наблюдается при температуре 250<sup>o</sup>C и достигает 50% при 400<sup>o</sup>C (рис. 24).

В присутствии образца Cu/УНТ-2 конверсия достигает значений, близких к 100%, при температуре выше 350<sup>o</sup>C. Образец Cu/УНТ-3 проявил значительно меньшую активность в исследуемом процессе, конверсия при 350<sup>o</sup>C около 10%. Селективность по метилформиату (рис. 25) для образцов Cu/УНТ снижается с увеличением температуры.

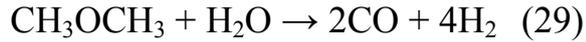
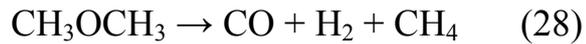


**Рис. 24.** Зависимость конверсии метанола от температуры в присутствии катализаторов 5% Cu/УНТ



**Рис. 25.** Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола в присутствии катализаторов 5% Cu/УНТ от температуры.

Анализ состава продуктов превращения метанола (табл. 8) в присутствии образцов 5%Cu/УНТ-2 свидетельствует о возможности протекания реакций образования (24) и разложения диметилового эфира (28-29):

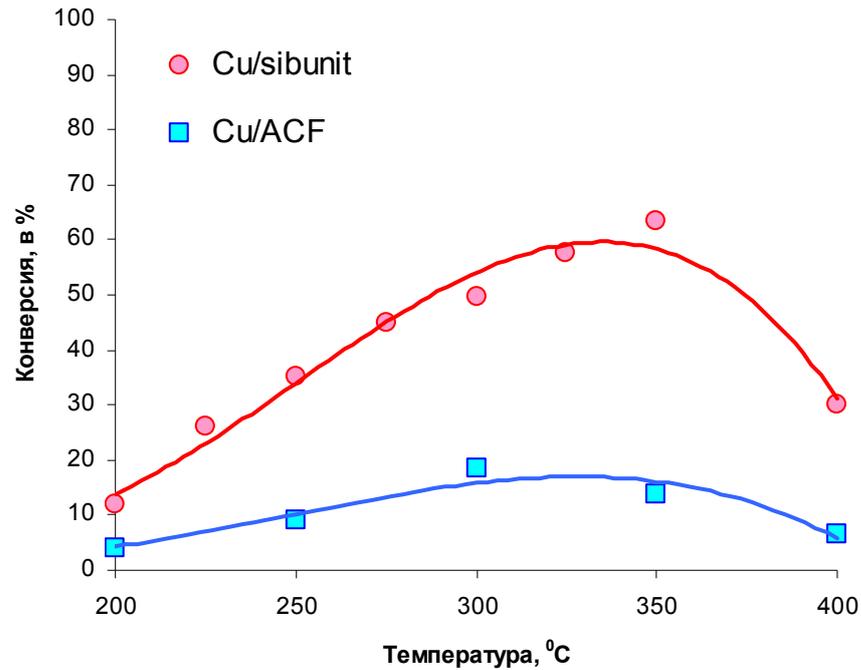


При этом в присутствии образцов Cu/УНТ-2 и Cu/УНТ-3 содержание диметилового эфира не превышает 0.47 и 0.06% мольн., для медьсодержащего образца на основе УНТ-1 образование эфира не зафиксировано.

**Табл. 8.** Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализаторов 5%Cu/УНТ при разных температурах.

Т°С	CH <sub>3</sub> OH	ДМЭ	МФ	Вода	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>5%Cu/УНТ-1</b>								
200	98.81	-	0.3	0.26	0.62	-	-	-
250	88.30	-	1.29	0.26	8.08	2.04	0.03	-
300	62.91	-	1.50	0.27	25.36	9.82	0.12	0.02
350	34.54	-	0.43	0.27	43.60	20.70	0.14	0.07
400	23.13	-	следы	0.28	50.60	25.77	0.06	0.12
<b>5%Cu/УНТ-2</b>								
200	99.39	0.06	0.11	0.37	-	-	-	-
250	83.77	0.47	0.17	1.71	9.58	3.85	0.22	след
300	40.22	0.36	0.01	7.14	34.76	15.88	1.60	след
350	5.37	0.02	-	12.65	54.22	25.95	1.63	0.14
400	1.08	-	-	5.09	61.89	29.72	1.86	0.34
<b>5%Cu/УНТ-3</b>								
250	99.17	след	след	0.81	-	-	-	-
300	91.13	0.01	1.41	0.77	6.38	0.13	0.11	0.4
350	81.05	0.02	1.94	0.69	13.47	1.85	0.86	0.11
400	96.02	0.06	0.08	1.07	2.27	0.25	0.15	0.07

В присутствии катализатора Cu/сибунит конверсия метанола монотонно возрастает с увеличением температуры до 350°С (рис. 26), достигая значения 63%, при одновременном снижении селективности с 82% при 200°С до 17% при 400°С (рис. 27).



**Рис. 26.** Зависимость конверсии метанола от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе АСF и сибунита.

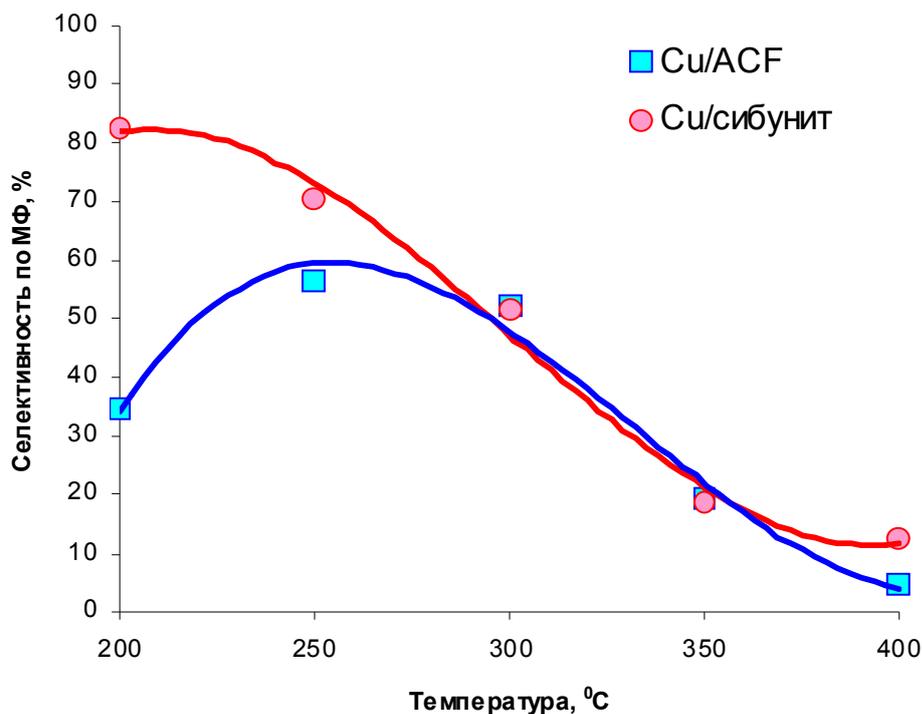
В табл. 9 представлен состав продуктов превращения метанола в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит [146].

**Табл 9.** Состав продуктов превращения метанола в присутствии катализатора 5%Cu/сибунит при разных температурах.

Т,°C	Жидкие продукты, % масс.			Газ % об.			
	MeOH	MФ	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>200</b>	90.55	9.45	следы	97.37	0.83	1.80	-
<b>250</b>	73.51	26.48	0.01	92.69	6.45	0.86	-
<b>300</b>	67.81	32.16	0.03	87.37	11.86	0.71	0.06
<b>350</b>	76.93	23.02	0.05	83.72	15.28	0.86	0.14
<b>400</b>	93.55	6.42	0.03	82.92	15.06	1.70	0.33

Анализ данных позволяет сделать вывод, что в присутствии медьсодержащего катализатора на основе сибунита протекают реакции (20), (23), (25-27).

В присутствии катализатора 5%Cu/ACF (рис. 26) значение конверсии метанола возрастает до 300°C, где достигает своего максимального значения 18.7%.



**Рис. 27.** Зависимость селективности по метилформиату от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе ACF и сибунита

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение значения конверсии, что говорит о возможной дезактивации катализатора. Селективность по метилформиату снижается с ростом температуры с 56% при 250°C до 4% при 400°C (рис. 27).

В области высоких температур увеличивается доля побочных реакций разложения МФ. Наличие в газе монооксида углерода и водорода, а также метана и диоксида углерода (табл. 10) говорит о протекании реакций разложения метилформиата (26,27,30).



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

**Табл. 10** Состав продуктов (% мольн.) превращения метанола в присутствии 5%Cu/ACF при различных температурах.

<b>T, °C</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>MФ</b>	<b>ФА</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
<b>200</b>	95.70	0.70	-	1.57	2.03	-	-	-
<b>250</b>	90.31	2.55	0.42	1.12	5.60	-	-	-
<b>300</b>	77.88	4.64	1.35	0.78	14.61	0.59	0.14	0.01
<b>350</b>	81.45	1.28	4.67	1.08	10.26	1.09	0.15	0.02
<b>400</b>	92.13	0.15	3.28	1.14	2.88	0.36	0.04	0.02

Наилучшие показатели выхода метилформиата и активности медьсодержащих каталитических систем на основе углеродных носителей в процессе конверсии метанола представлены в табл.11.

**Табл.11** Активность медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей в процессе дегидрирования метанола.

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

Медьсодержащие катализаторы на основе углеродных нанотрубок проявили незначительную активность в процессе дегидрирования метанола. И дальнейшее исследование катализаторов на основе этих носителей в процессе дегидрирования спиртов нецелесообразно. Однако стоит отметить, что образцы УНТ-1 и УНТ-2 на основе Co и Ni оказались селективным в процессе конверсии метанола в синтез-газ, что может быть использовано в дальнейшем.

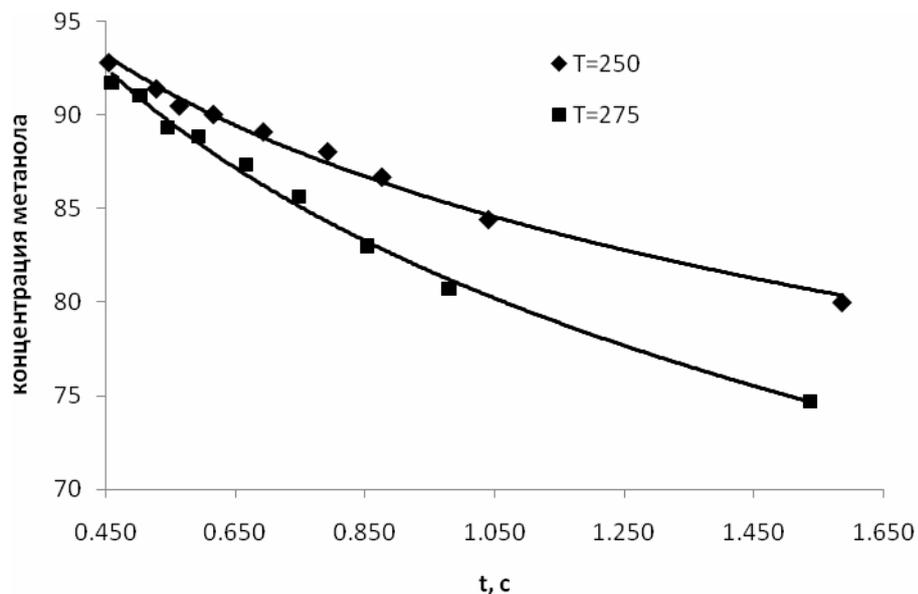
В процессе дегидрирования метанола лучшие показатели были получены в присутствии катализатора на основе сибунита, а катализатор на основе ACF оказался активнее.

### 3.1.3 Кинетические закономерности дегидрирования метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей.

Для оценки наблюдаемых кинетических параметров реакции дегидрирования метанола в присутствии катализаторов на основе различных носителей были проведены исследования зависимости состава продуктов от времени контактирования при двух различных температурах.

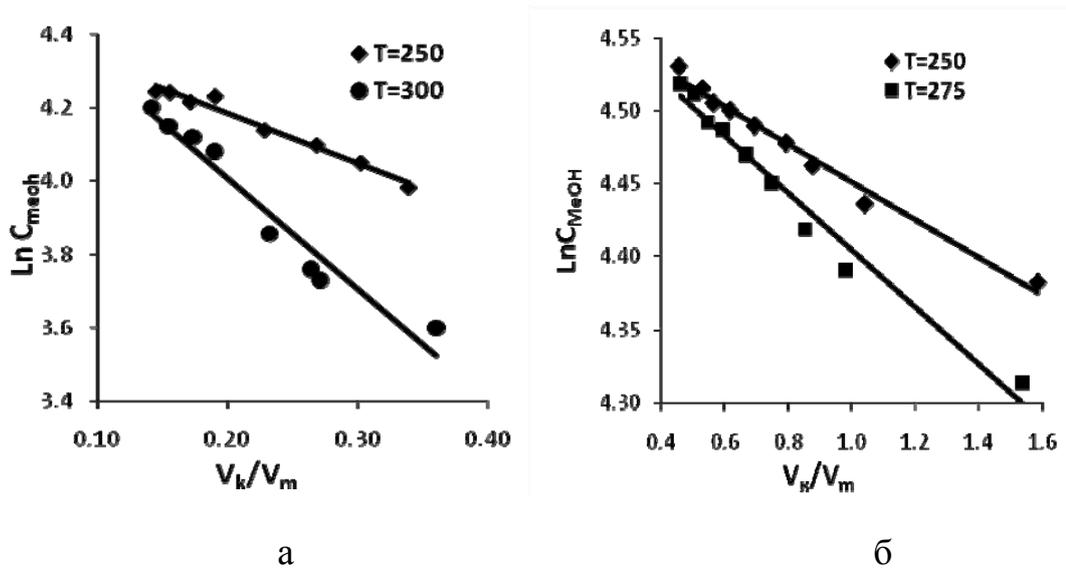
Поскольку исследуемая реакция близка к первому порядку, то зависимость концентрации реагента от времени контакта (рис.28) можно описать уравнением (31):

$$C_{MeOH} = C_0 e^{-k\tau} \quad (31)$$



**Рис 28.** Зависимость концентрации метанола от времени контакта в присутствии системы на основе АСФ

Далее, исходя из определенных по графикам (рис. 29) значениям констант скоростей, по уравнению Аррениуса рассчитывались наблюдаемые энергии активации.



**Рис 29.** Зависимость логарифма концентрации метанола от времени контакта в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе сибунита (а), АСF (б).

Значение рассчитанных величин приведено в таблице 12, в качестве сравнения приведены литературные данные.

**Табл. 12** Наблюдаемые энергии активации реакции дегидрирования метанола на медьсодержащих катализаторах

Носитель	$E_a$ , кДж/моль
Сибунит	$22 \pm 1$
АСF	$39 \pm 2$
$\text{SiO}_2^*$	63

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

Таким образом, показана целесообразность использования углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов дегидрирования метанола.

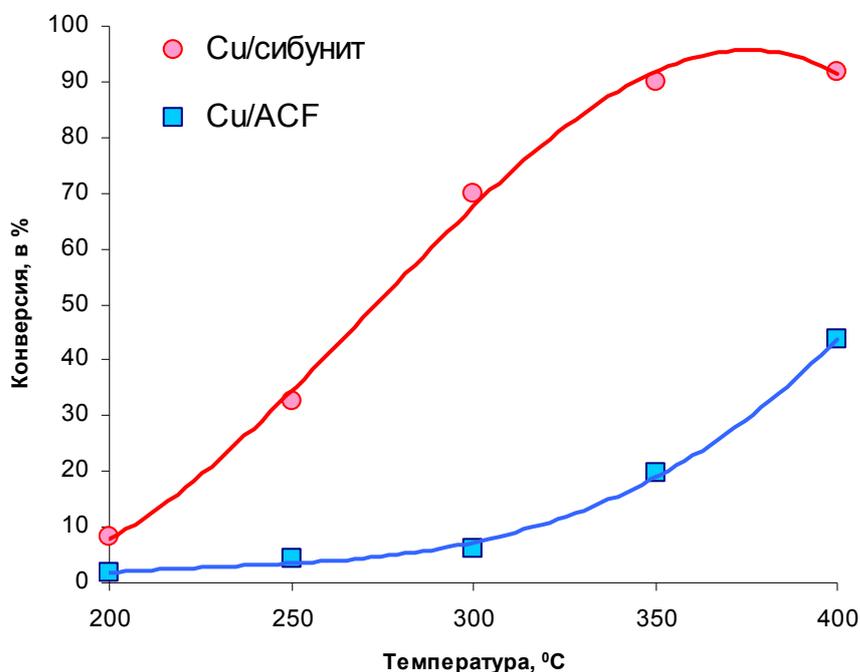
## 3.2. Исследование закономерностей конверсии этанола

### 3.2.1 Конверсия этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей

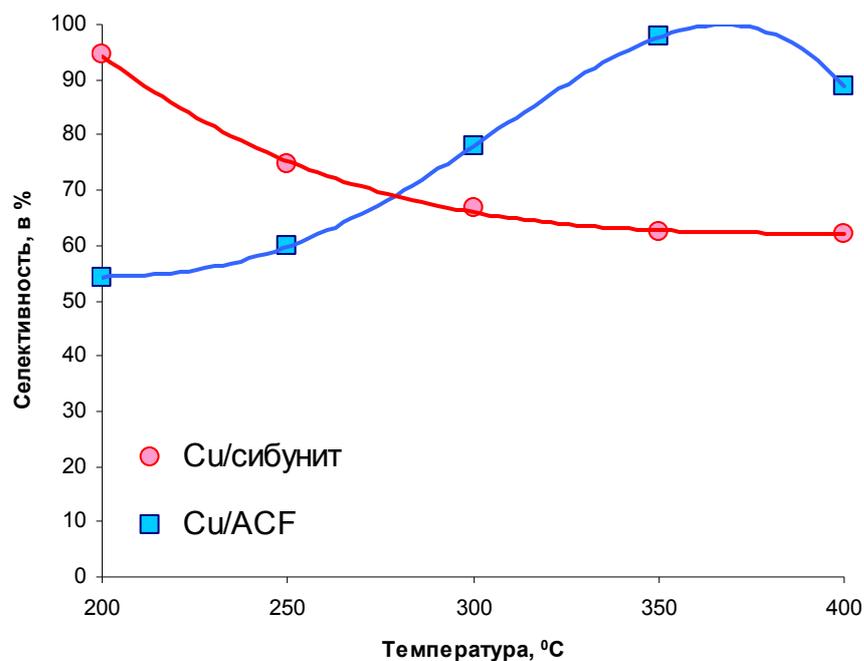
Исследование процесса превращения этанола в присутствии углеродных носителей (АСF и Сибунит) показало, что они не проявляют активности в процессе, конверсия этанола в области высоких температур не превышала 2%.

Все катализаторы проявляют активность в процессе дегидрирования. Установлено, что с ростом температуры степень превращения этанола увеличивается, наибольшее значение конверсии достигается при температуре 400<sup>0</sup>С и составляет 92% для каталитической системы на основе сибунита (рис. 30). Для системы на основе АСF конверсия этанола – 43%.

Образование АА в присутствии исследованных контактов наблюдается во всем интервале исследованных температур. Селективность процесса максимальна при 200<sup>0</sup>С для образца на основе сибунит и составляет 94% (рис.31). С увеличением температуры селективность снижается. Снижение селективности с увеличением температур отмечается для системы на основе сибунит, что связано с протеканием последовательных реакций превращения АА, т.е. образованием МЭК (32,33) и ЭА(34):



**Рис 30.** Зависимость конверсии этанола от температуры в присутствии медьсодержащих каталитических систем на основе на основе АСF и сибунита.

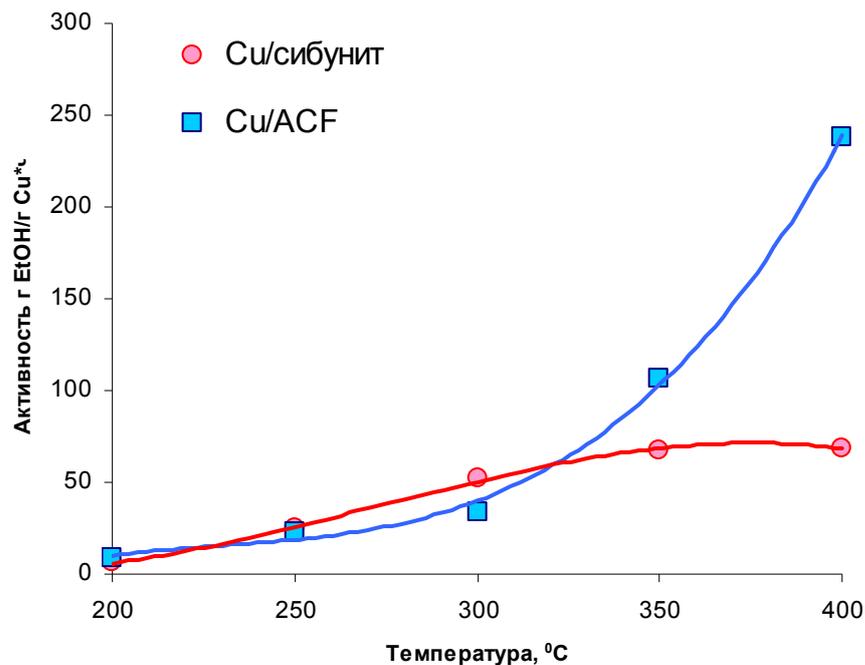


**Рис 31.** Зависимость селективности по ацетальдегиду от температуры в присутствии медьсодержащих каталитических систем на основе ACF и сибунита.

Невысокое значение селективности по ацетальдегиду в области низких температур наблюдаемая в присутствии медьсодержащего катализатора на основе углеродных волокон, связана с последовательной реакцией образования этилацетата (33). При температуре выше 350<sup>0</sup>С для всех изучаемых каталитических систем увеличивается доля реакций разложения (35,36), что соответственно приводит к дальнейшему снижению селективности.



Расчет активности (рис.32) медьсодержащих каталитических систем показал, что катализатор на основе ACF при температуре выше 350<sup>0</sup>С проявляет значительно большую активность. Активность катализатора Cu/ACF составляет 237 Г<sub>EtOH</sub>/Г<sub>Cu</sub>·час при 400<sup>0</sup>С. В области более низких температур активности обоих катализаторов сопоставимы.



**Рис 32.** Зависимость активности медьсодержащих катализаторических систем на основе ACF и сибунита от температуры

Такую зависимость активности медьсодержащих катализаторов различной природы от температуры можно объяснить различной удельной поверхностью и пористостью исследуемых носителей.

**Табл 14.** 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 <sub>2</sub> O	ЭА	МЭК	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>200</b>	7.14	86.57	0.16	5.85	-	-	99.91	-	0.09	-	-
<b>250</b>	23.14	65.03	0.23	6.48	3.21	0.86	99.93	-	0.07	-	-
<b>300</b>	51.56	29.93	0.79	6.15	5.35	2.19	99.85	0.06	0.04	0.04	-
<b>350</b>	63.26	13.89	1.78	6.00	4.85	2.11	99.36	0.28	0.22	0.14	-
<b>400</b>	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

Снижение активности при высоких значениях температуры в присутствии катализаторов на основе сибунита вероятно вызвано агломерацией частиц меди.

**Табл 15.** Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии 5%Cu/ACF

Т, °С	Жидкие прод. % масс						Газ. прод. % об.				
	AA	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
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

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

Максимальный выход целевого продукта AA в процессе дегидрирования этилового спирта составил 57% при температуре 400°C в присутствии 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 оказался наиболее селективным и активным в процессе синтеза ацетальдегида (табл.16). Активность катализатора Cu/ACF в 3 раза превышает показатель каталитической системы на основе сибунит.

**Табл. 16.** Показатели процесса конверсии этанола в присутствии медьсодержащих каталитических систем на основе различных носителей

Носитель	Т °С	Показатели процесса			
		K, %	S, %	H, %	A, гEtOH/гCu·ч
Сибунит	400	91.9	62.1	57.1	68
ACF	400	43.6	88.7	38.7	237

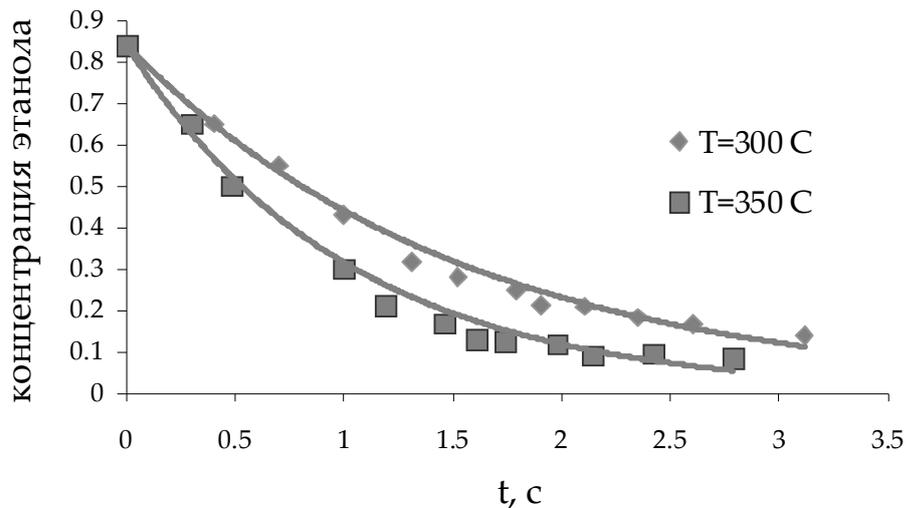
### 3.2.2 Кинетические закономерности процесса дегидрирования этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе углеродных материалов.

С целью оценки эффективности катализаторов были проведены кинетические исследования. Для оценки наблюдаемых кинетических параметров реакции дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида были проведены исследования зависимости состава продуктов от времени контактирования при различных температурах.

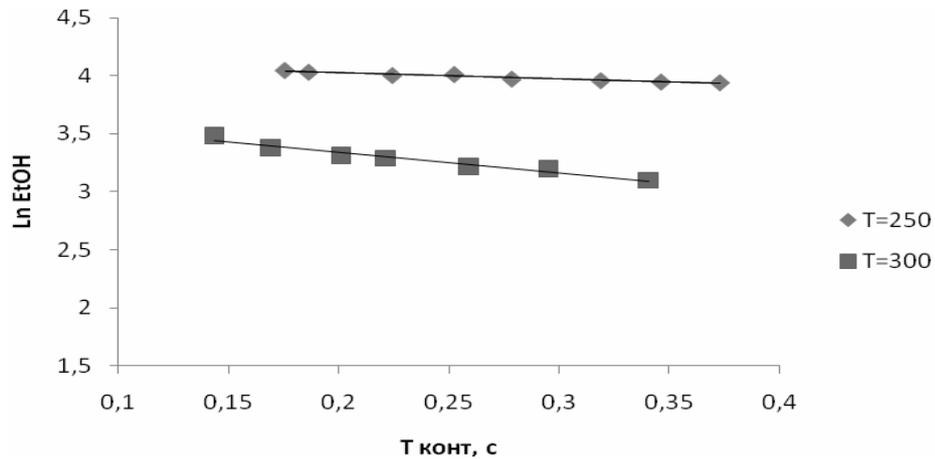
Из литературных данных известно, что исследуемая реакция первого порядка [19]. Поэтому зависимость концентрации реагента от времени контакта (рис. 34) описывается уравнением (37):

$$C_{\text{EtOH}} = C_0 e^{-k\tau} \quad (37)$$

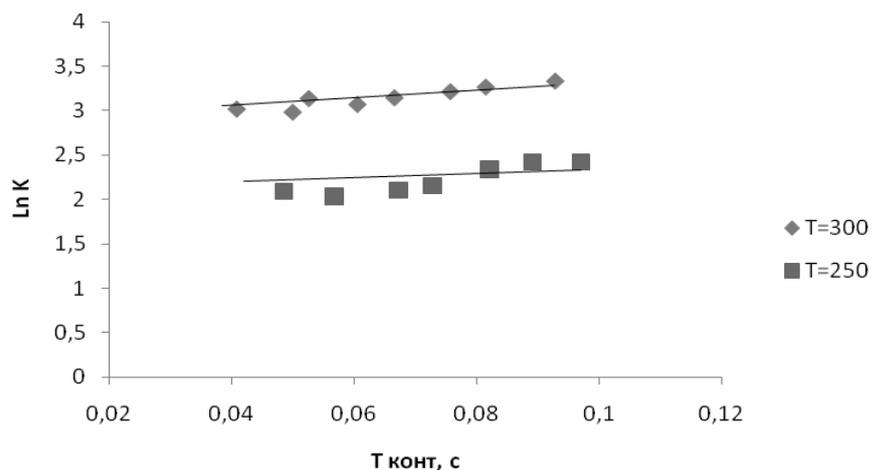
Далее, исходя из определенных по графикам (рис. 33-35) значениям констант скоростей, по уравнению Аррениуса рассчитывали наблюдаемые энергии активации.



**Рис 33.** Зависимость концентрации этанола от времени контакта в присутствии системы на основе сибунит



**Рис 34.** Зависимость логарифма концентрации этанола от времени контакта в присутствии катализаторов на основе сибунита.



**Рис 35.** Зависимость логарифма конверсии этанола от времени контакта в присутствии катализаторов на основе АСF.

Значения рассчитанных величин приведены в таблице 17. Для сравнения приведены значения кинетических параметров для катализаторов на основе оксидных носителей [148].

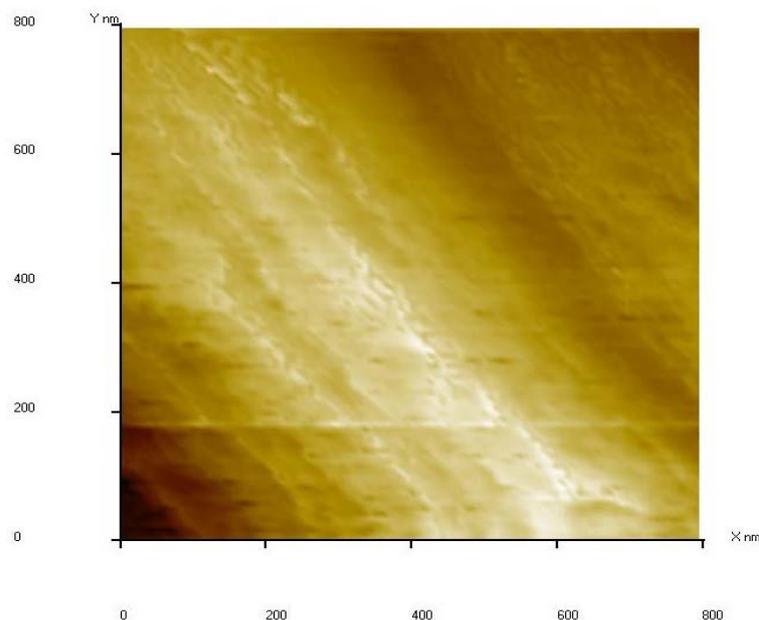
**Табл 17.** Наблюдаемые энергии активации реакции дегидрирования этанола

Носитель	$E_a$ , кДж/моль
АСF	$28 \pm 1$
Сибунит	$53 \pm 2$
$\text{SiO}_2$	55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	85

### 3.3. Физико-химические исследования катализаторов

#### 3.3.1. Исследование поверхности методом сканирующей зондовой микроскопией (ССМ)

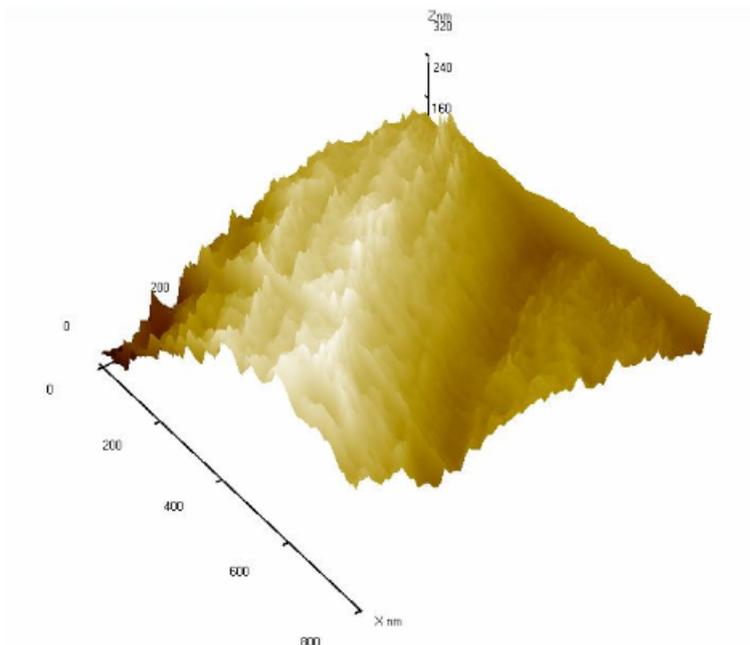
ССМ позволяет получить истинно трехмерный рельеф поверхности катализатора. Анализ образца 5%Cu/ACF осуществлялся методом ССМ (рис.36)



**Рис. 36.** 2D изображение поверхности медьсодержащего катализатора на основе ACF

Исходя из полученного 2D изображения поверхности катализатора, можно сделать вывод, что диаметр филамента активированного углеродного волокна составляет  $\approx 700$  нм.

3D изображение (рис.37) демонстрирует неровности поверхности катализатора, обусловленные наличием частиц активного компонента, нанесенного на поверхность ACF.

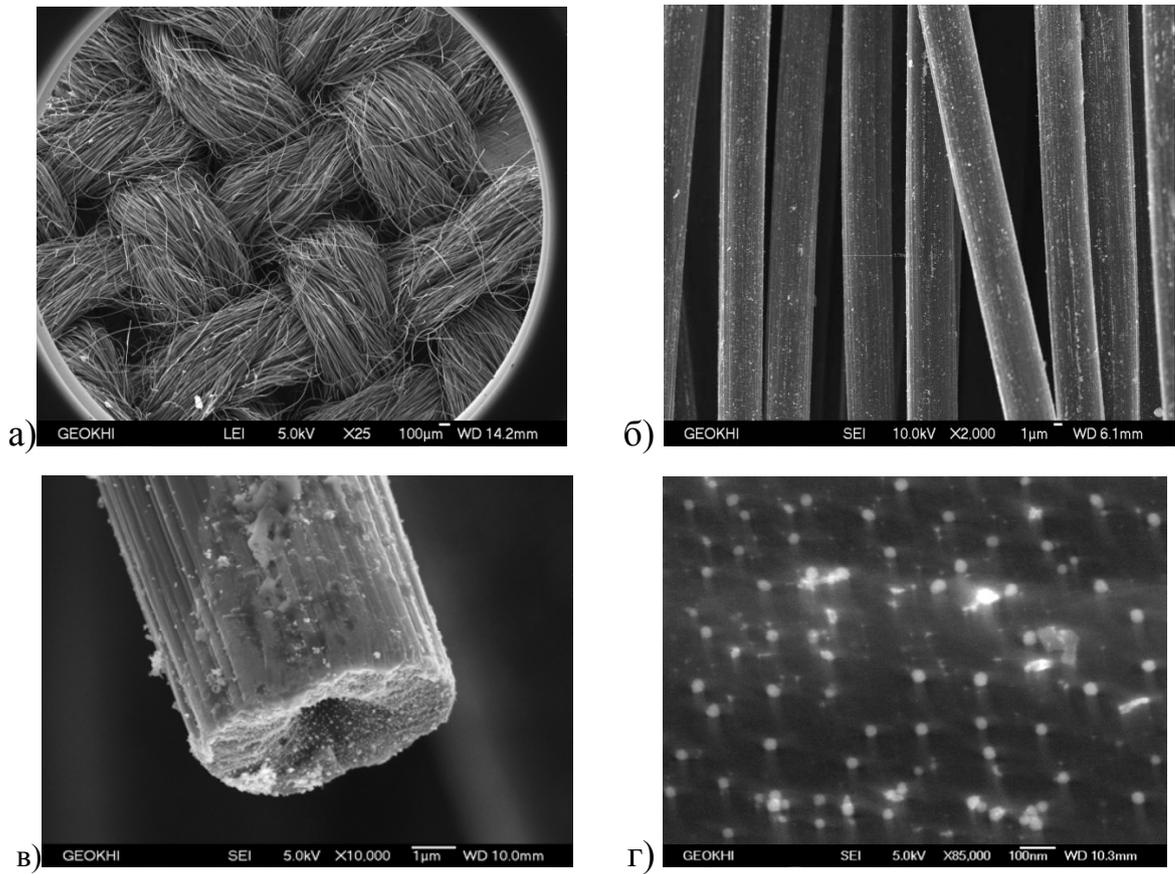


**Рис 37.** 3D изображение поверхности медьсодержащего катализатора на основе ACF.

### **3.3.2. Исследование поверхности каталитических систем методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ)**

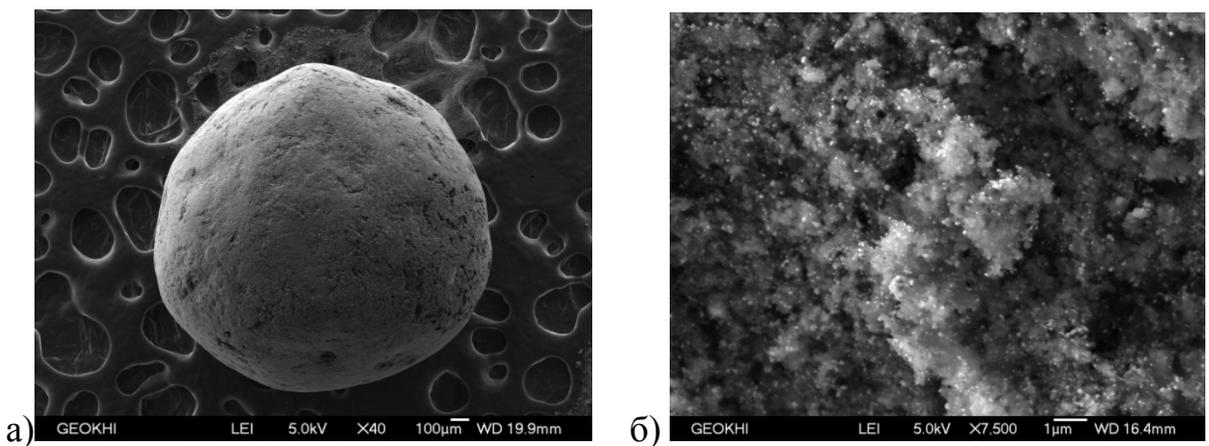
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и сканирующая силовая (ССМ) используются как дополняющие друг друга методы исследования.

Для получения информации о структуре углеродных носителей и распределении частиц меди на его поверхности, был проведен анализ образцов методом SEM (рис. 38 - 5%Cu/ACF, рис. 39 – 5%Cu/Сибунит). Рисунок 38 а,б позволяет увидеть структурированность медьсодержащего катализатора на основе ACF, рис. 38г - равномерное распределение активного компонента на поверхности катализатора. Изображение 1в показывает внутреннюю структуру филамента, который представляет собой трубку. Средний размер частиц меди составляет  $\approx 30$  нм.



**Рис. 38.** СЭМ образца 5%Cu/ACF: а), б) структура катализатора, в) филамент в разрезе, г) распределение активного компонента на поверхности носителя.

Из данных СЭМ для катализатора 5%Cu/Сибунит (рис.39) следует, что из-за сложной структуры частицы носителя, активный компонент располагается хаотически.



**Рис. 39.** СЭМ образца 5%Cu/Сибунит: а) гранула сибунита, б) распределение активного компонента на поверхности Сибунита.

### 3.3.3 Исследование каталитических систем методом РФЭС (XPS)<sup>5</sup>

Для того чтобы определить, какие изменения происходят с активным компонентом в ходе реакции дегидрирования, был проведен анализ образца катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно представленным данным (рис. 40) при восстановлении катализатора происходит переход  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^{0(+)}$ . Данным методом определение более точной степени окисления Cu в восстановленном образце не возможно в связи с близким расположением пиков  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^+$ .

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  $\text{Cu}^{2+}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  сопровождается потерей активности катализатора.

Исследования для медьсодержащей каталитической системы на основе сибунита проведенные автором [114], показали результаты в виде аналогичных РФЭ - спектров.

---

<sup>5</sup> Автор выражает благодарность науч. сотр. ИОХ РАН Телегиной Н.С., за помощь в расшифровке и интерпритации результатов

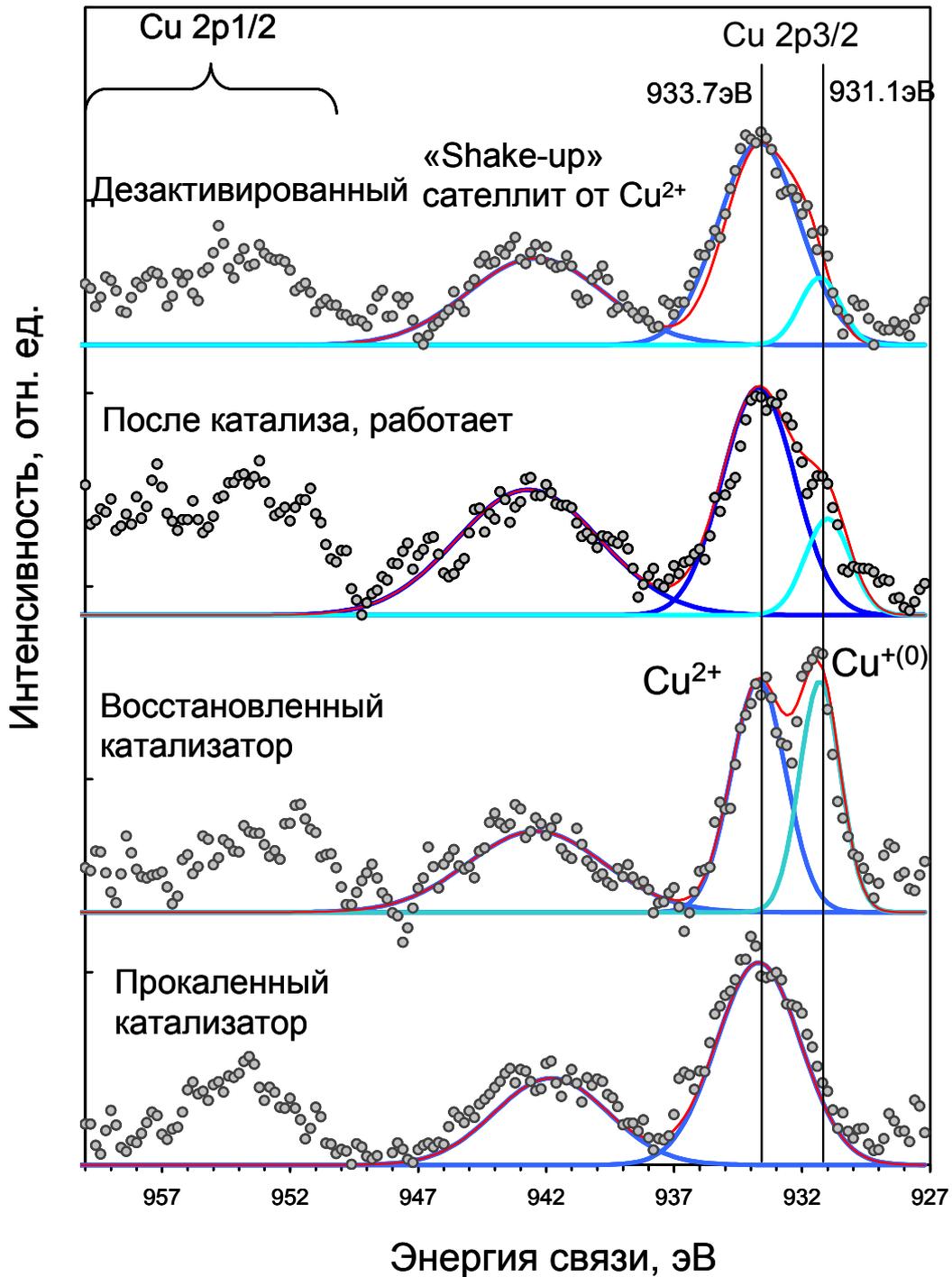
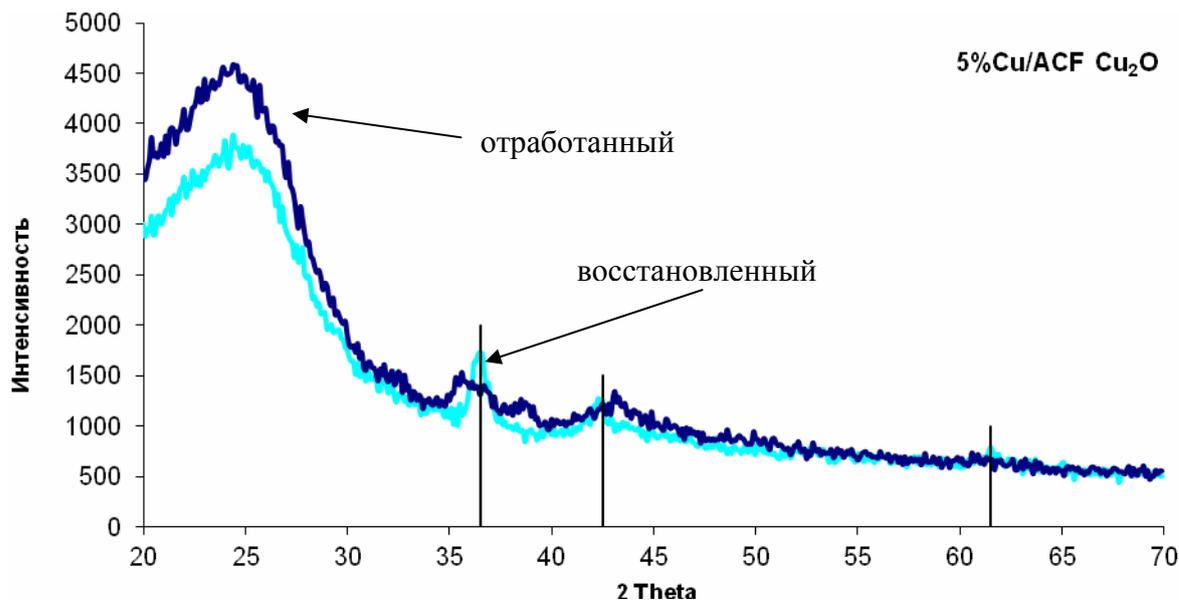


Рис 40. РФЭ - спектры образцов 5%Cu/ACF

### 3.3.4 Исследование каталитических систем методом РФА

Для точного определения степени окисления каталитически активной меди в изучаемом процессе, был проведен рентгенофазовый анализ образца 5%Cu/ACF. На рис. 41 показаны результаты исследования поверхности катализатора методом РФА.



**Рис.41.** РФА спектры восстановленного и отработанного катализатора 5%Cu/ACF

На РФА спектре образца 5%Cu/ACF частиц активного компонента в виде  $\text{Cu}^0$  не наблюдаются, даже в восстановленном образце. Обнаружены пики, соответствующие  $\text{Cu}^+$ . Для каталитической системы 5%Cu/сибунит, авторы [147] делают аналогичный вывод.

## 4. Техническое оформление процесса конверсии низкомолекулярных алифатических спиртов.

### 4.1 Конструкция реактора

Учитывая малый объем доступной информации о технических решениях при работе с АСФ в реакторах проточного типа, было решено использовать опыт авторов [136], применившим в своей работе данный углеродный материал в процессе жидкофазного гидрирования.

Был предложен реактор, представляющая собой своеобразный «конструктор», состоящий из нескольких съемных частей:

- 1) верхнего и нижнего оголовий,
- 2) ламинатора – обеспечивающий ровное поступление газа в реактор,
- 3) диффузоров – распределителей потока,

- 4) сеток, на которых располагается катализатор,
- 5) прижимных колец,
- 6) скрепляющих шпилек.

В системе автоматизированного проектирования SolidWorks была построена трехмерная модель реактора с учетом геометрических особенностей и способов крепления отдельных деталей (рис. 42).

Размеры реактора:

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.



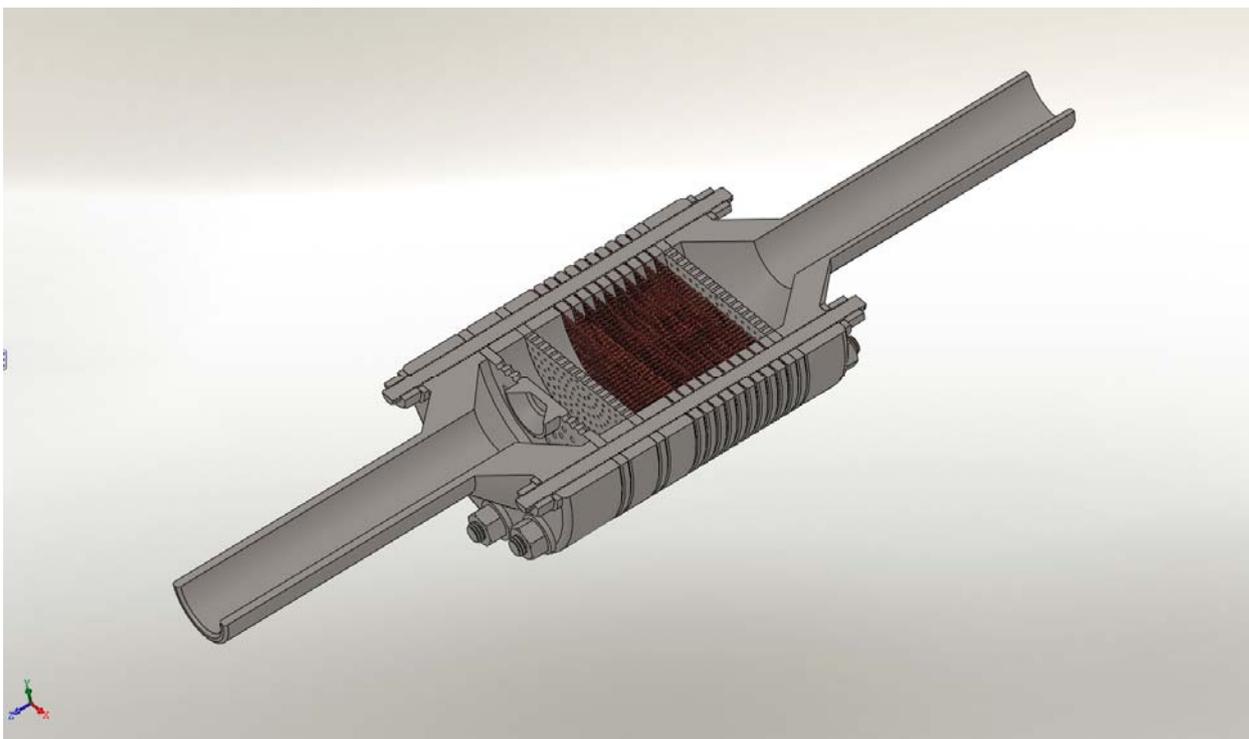
**Рис.42** Трехмерная модель реактора

Численный эксперимент по конечно-элементному моделированию реактора проходил в несколько этапов, в ходе которых было задействовано два типа программного обеспечения.

На первом этапе в системе автоматизированного проектирования SolidWorks была построена трехмерная модель реактора с учетом его

геометрических особенностей и способов крепления отдельных деталей. Результат моделирования представлен на рисунке 43.

Для выполнения численных расчетов потребовалось создать объем, повторяющий внутреннюю полость реактора. В ходе построения модели реактора, пригодной для вычислительного процесса, были сделаны некоторые упрощения ее геометрии.



**Рис. 43.** Трехмерная модель реактора в разрезе.

Кроме того, был учтен тот факт, что необходимый нам объем обладает симметрией. Поэтому для упрощения конечных вычислений и оптимизации работы с памятью компьютера была построена четверть модели, а не весь объем целиком. В дальнейшем при необходимости все полученные результаты были зеркально отображены относительно плоскостей симметрии, что позволило получить полную картину распределения температур, поля скоростей и других результатов моделирования.

Таким образом, после описанных выше упрощений была получена модель, представленная на рисунке 44, импортированная в программный комплекс ANSYS для дальнейших расчетов.

## 4.2 Температурные и гидродинамические характеристики реактора

Расчет проводился методом конечных элементов в трехмерной нестационарной постановке.

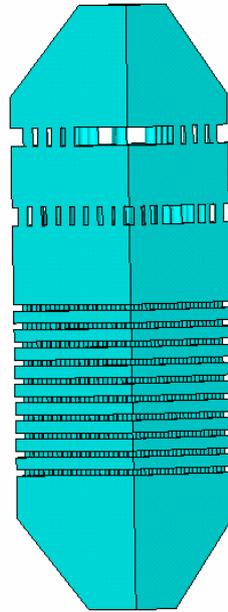


Рис. 44. Модель внутреннего содержимого реактора (ANSYS)

Для описания процесса течения этанола в реакторе решались следующие уравнения.

Трехмерные уравнения движения вязкой несжимаемой жидкости/газа (уравнения Навье-Стокса):

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \mu \nabla^2 \vec{v}, \quad (38)$$

где  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$ ,  $i, j, k$  – единичные векторы по осям  $x, y, z$ ,  $v = (u, v, w)$

– вектор скорости,  $\rho$  – плотность,  $p$  – давление,  $t$  – время,  $F$  – вектор внешних сил (в том числе сила тяжести).

К уравнениям Навье-Стокса присоединяется уравнение неразрывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (39)$$

Для определения температуры решается уравнение энергии (40)

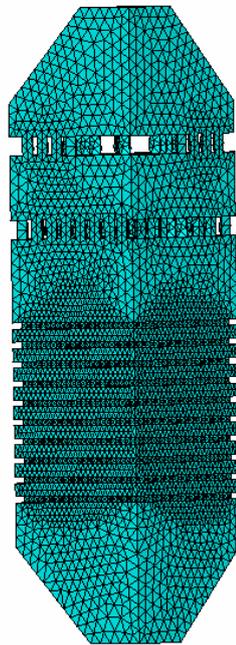
$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x c_p T) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y c_p T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z c_p T) = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad , \quad (40)$$

где  $c_p$  – удельная теплоемкость,  $T$  – температура,  $K$  – теплопроводность.

После импорта геометрической модели в программный комплекс ANSYS были заданы свойства реагента - водно-этанольной смеси (95% этанол, 5% вода).

Далее для расчета модели была построена конечно-элементная сетка. Вычислительная сетка была измельчена для получения более качественной картины распределения температур в областях поглощения тепла, что показано на рисунке 45.

На следующем этапе ставились соответствующие начальные и граничные условия. Предполагалось, что в начальный момент времени температура реагента на входе в реактор имела температуру 350 °С.



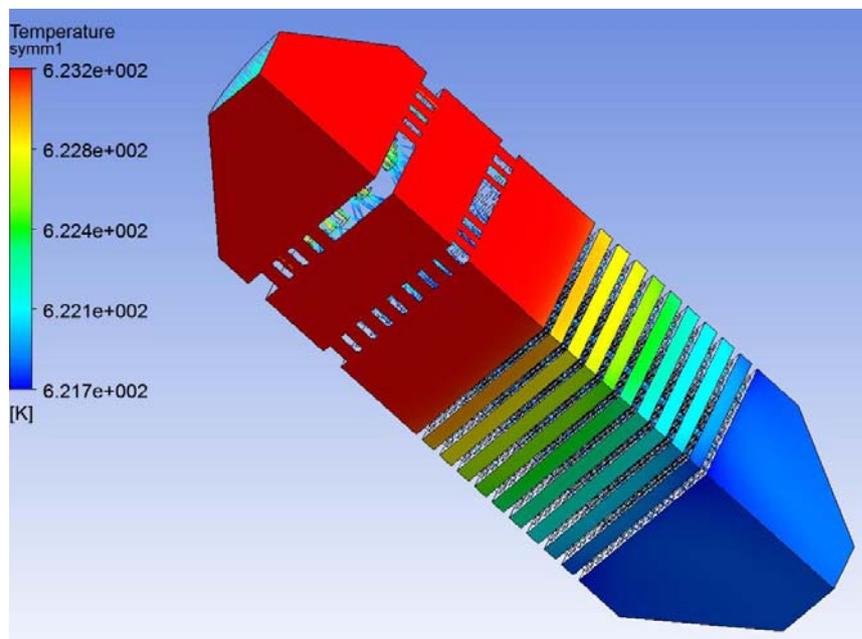
**Рис. 45** Конечно-элементная сетка (ANSYS)

Что касается граничных условий, то на входе в реактор была задана скорость потока 0.018 м/с (соответствует объемному расходу реагента в газовой фазе 6.5 л/ч). На боковых поверхностях, ограничивающих рассматриваемый

объем, ставились условия прилипания, выражающиеся в равенстве нулю скорости потока. На выходном сечении задавалось нулевое давление. Данное условие выбиралось из тех соображений, что давление – величина аддитивная и определяется с точностью до постоянной величины. Постоянную величину можно положить равной нулю.

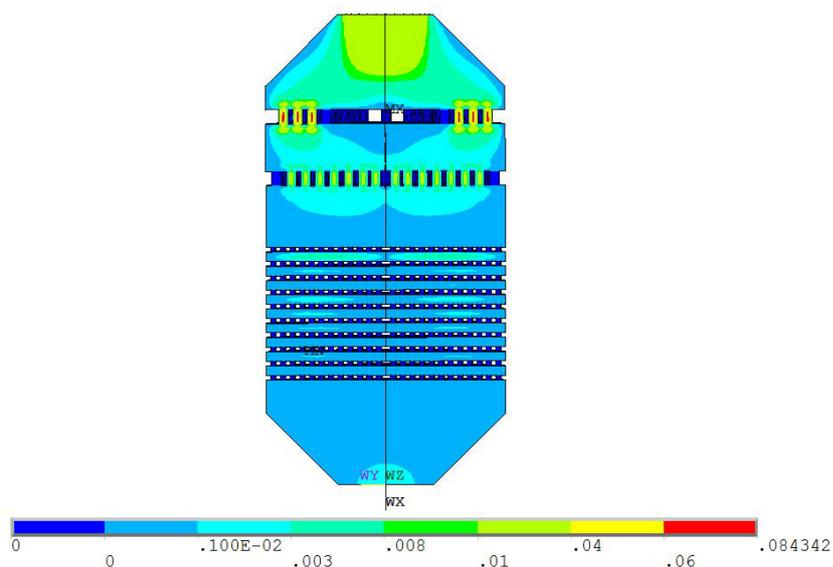
В расчете учитывалось ускорение свободного падения. На сетках реактора задавалось поверхностное поглощение тепла в размере 1.78 кДж/ч на одну сетку (слой катализатора), соответствующее эндотермическому эффекту реакции при температуре 350<sup>0</sup>С.

Результаты вычислительного эксперимента отображены в виде диаграмм распределения температур (рис 46), а также скорости потока (рис 47).



**Рис. 46** Распределение температур (градусы Кельвина) в модели реактора.

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



**Рис.47** Распределение скоростей потока.

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

### 4.3 Прочностные характеристики реактора

Одними из важных свойств металлических конструкций является металлоемкость и запас прочности. Данный коэффициент выражает отношение величины напряжения к пределу текучести. Предел текучести – такое напряжение, возникающее в растягиваемом образце, при котором материал перестает испытывать только упругие деформации и после снятия нагрузки не вернется в исходное положение. Другими словами, напряжение, при котором начинает развиваться пластическая деформация. В соответствии с этим наименьшее значение коэффициента запаса прочности в конструкции не должно быть меньше единицы. В качестве материала реактора была выбрана

коррозионностойкая сталь 08X18H10T/12X18H10T широко используемая во всех отраслях промышленности.

Параметры материала реактора (сеток):

**Марка:** 08X18H10T (AISI 321)

**Модуль Юнга:**  $1.93 \cdot 10^{11}$  Па

**Коэффициент Пуассона:** 0.31

**Предел текучести:**  $2.07 \cdot 10^8$  Па

**Предел прочности на растяжение:**  $5.86 \cdot 10^8$  Па

**Объем изделия:**  $136221.44 \text{ мм}^3$

**Плотность:**  $7750 \text{ кг/м}^3$ .

Для расчета прочностных характеристик решались следующие уравнения:

Так как материал (сталь) является линейным, изотропным и идеально-упругим, то закон Гука, связывающий напряжения и деформации, возникающие в сплошной среде при приложении нагрузок, запишется в следующем виде (41):

$$\sigma_{ij} = \lambda \theta \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \quad (41)$$

где  $\lambda, \mu$  – упругие постоянные Ламе,  $\theta$  – объемное расширение,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\varepsilon_{ij}$  – компоненты тензора деформаций,  $\sigma_{ij}$  – компоненты тензора напряжений,  $i, j = 1, \dots, 3$ .

Соотношения Коши, связывающие тензор деформаций с перемещениями, имеют следующий вид (42):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (42)$$

где  $u_i$  – компоненты вектора перемещений,  $x_i$  – независимые переменные.

Из второго закона Ньютона с использованием уравнений (40) и (41) получим систему трех уравнений Навье-Ламе (42):

$$(\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \mu \Delta u_i = -f_i, \quad (43)$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа.

К системе уравнений необходимо добавить граничные условия. На торцевых поверхностях входного и выходного патрубков запрещены осевые перемещения, что математически выражается в:

$$u_3|_{\Sigma_1} = 0. \quad (44)$$

На поверхностях симметрии задается равенство нормальных перемещений нулю:

$$u_n|_{\Sigma_2} = 0. \quad (45).$$

Реактор находится под действием внутреннего давления.

Таким образом, записана краевая задача третьего типа (43-45), когда на одной части поверхности тела задается нагрузка, а на другой – перемещения.

Краевая задача решалась в трехмерной постановке методом конечных элементов. Рассматривалась одна восьмая часть модели трехмерной модели. Отдельно рассчитывалось напряженно-деформированное состояние металлических сеток.

В модели использовалась гибридная вычислительная сетка (рис. 48), путем проверки сеточной сходимости добивались того, что размер элемента сетки не влиял на результаты расчетов. Расчет показал, что при давлении 10 МПа наибольшие напряжения достигаются на стенках патрубков. Тем не менее, они меньше предела текучести стали при коэффициенте запаса прочности 1.25. Распределения коэффициента запаса прочности выглядит следующим образом (рис. 49).

Таким образом, предложенная нами конструкция реактора может быть использована для газофазных процессов с использованием волокнистых материалов в качестве носителей катализаторов. А с учетом коэффициента запаса прочности, возможно, проводить такие процессы под давлением до 10 МПа.

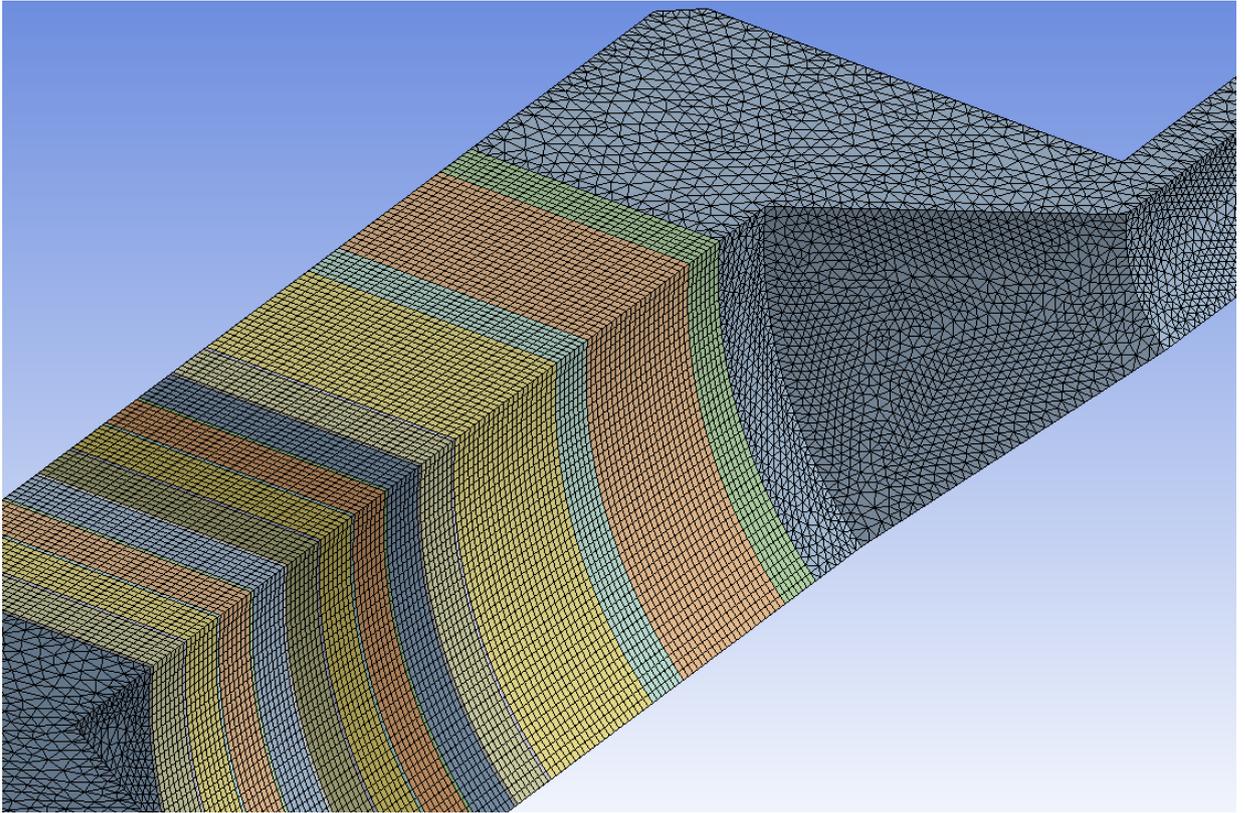


Рис 48. Гибридная вычислительная сетка.

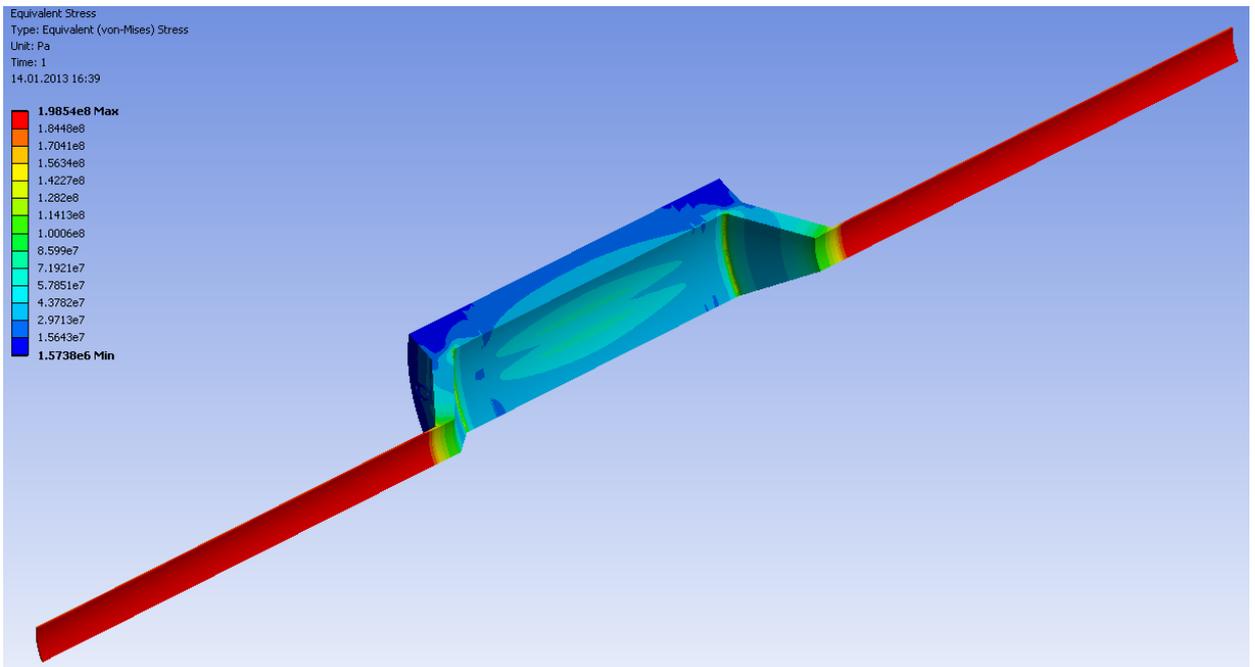


Рис. 49 Распределение коэффициента запаса прочности.

## 5. Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование процессов конверсии метилового и этилового спиртов на Cu-катализаторах, нанесенных на углеродные носители новых типов: активированные углеродные волокна (ACF), углеродные нанотрубки (УНТ) и промышленный углеродный носитель Сибунит.

2. Установлено, что медьсодержащие катализаторы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) проявляют активность 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 нового типа для процесса синтеза ацетальдегида позволяет минимизировать температурные и концентрационные градиенты и повысить эффективность процесса.

## 6. Список сокращений и условных обозначений

АА – ацетальдегид

ВУ – волокнистый углерод

ДВУ – деметаллизированный волокнистый углерод

ДМЭ – диметиловый эфир

ДЭЭ – диэтиловый эфир

МФ – метилформиат

МЭК- метилэтил кетон

УНТ – углеродные нанотрубки

ФА – формальдегид

ЭА – этилацетат

ACF – active carbon fiber (активированные углеродные волокна)

CNF- carbon nanofiber (углеродные нановолокна)

EtOH - этанол

MeOH- метанол

SMF – sintered metal fiber (спеченные металлические волокна)

## 7. Список литературы

1. Крылов О.В. «Гетерогенный катализ» / Крылов О.В. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Мухленова И. П. «Технология катализаторов» / Мухленова И. П. - Л.: 3 изд. перераб., 1989. - 272 с.
3. А.С. Носков. Промышленный катализ в лекциях / А.С. Носков. – М.: Калвис, №7, 2007. -128 с.
4. Тимофеев В.С. «Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза» / Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. - М.: «Высшая школа», 2003. - 536 с.
5. Тимофеев В.С. Ученые записки МИТХТ / Тимофеев В.С. // Информационно-аналитический бюллетень - 2003 - №9 - С.74-82.
6. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году» [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии РФ. – Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru>
7. Sagou M. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde by ZnO-SiO<sub>2</sub> and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> catalysts / Sagou M., Deguchi T. // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989. - v.44 - pp. 139-144.
8. Кузнецов Б.Н. Растительная биомасса – альтернативное сырьё для малотоннажного органического синтеза / Кузнецов Б.Н. // Рос. хим. журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). - 2003. - т. XLVII - № 6. – С.3-6.
9. Кухаренко А.А. Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал - и целлюлозосодержащего сырья / Кухаренко А.А., Винаров А.Ю., Сидоренко Т.Е., Бояринов А.И – М., 1999. – 90 с.
10. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справ. Изд. / Данилов А.М. - М.: Химия, 2000 – 232 с.
11. George A. Olah. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy / George A. Olah, Alain Goepfert, G. K. Surya Prakash. // Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006. - 304 p.

12. Oxygenated Base Chemicals from Synthesis Gas. Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemi vereinigt mit Brennstoff-Chemie // Bd. 37, Heft 11 - November 1984 - s.506-511.
13. BRD Patent 2716842, 1984, MGC Co «Verfahren zur Herstellung von Methylformiat» / G. Henkel, L. Feiler, W. Hanzel.
14. U.S. Patent 5144062, 1992. (МКИ C07C 67/40, нац.560/239) «Process for producing methyl formate» / Shien-Chang Chen, Wan-Yu Chen, Fu-Yuh Huang.
15. I. Rodrigues-Ramos. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper-containing perovskite-type oxides / I. Rodrigues-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, M.L. Rojas, J.L.G. Fiergo // Applied Catalysis – 1991 - №1-2 - p.217-228.
16. А.Г. Краснянская. Равновесие реакции получения метилформиата из метанола / А.Г. Краснянская, Ю.В. Лендер, В.Э. Лелека // Химическая промышленность – 1986 - №5 - С.264 – 265.
17. V. Marchek, J. Hanika, K. Sporka, V. Ruziska and J. Kunz // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1981- №46 – p.3270
18. Егорова Е.В. Получение метилформиата каталитическим дегидрированием метанола: дисс ...канд. техн. наук: 02.00.13 / Егорова Екатерина Владимировна – М., 1998. – 137с.
19. Горшков С.В. Механизм дегидрирования метанола в метилформиат и пути управления селективностью процесса / Горшков С.В., Лин Г.И., Розовский А.Я. // Кинетика и катализ - 1999. - т.40 - С.372-375.
20. Горшков С.В. Диффузия водорода через Pd-Ru – мембрану при протекании дегидрирования метанола в метилформиат на медьсодержащем катализаторе / Горшков С.В., Лин Г.И., Розовский А.Я., Серов Ю.М., Ум С.Дж. // Кинетика и катализ. - 1999. - т.40 - №1. – С.104-110.
21. Лендер Ю.В. Кинетика дегидрирования метанола до метилформиата на медьсодержащих катализаторах / Лендер Ю.В., Краснянская А.Г., Лелека В.Э., Нестеренко Н.Т. // Химическая промышленность. – 1985. - №2. - С.12 – 13.

22. Горшков С.В. Кинетика и механизм превращений метилформиата на медьсодержащих катализаторах / Горшков С.В., Розовский А.Я., Лин Г.И., Завалишин И.Н. // Кинетика и катализ. - 1997. - т.38. - №6. - С.896 – 902.
23. Sodesawa T. Dehydrogenation of methyl formate over Cu–SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by ion exchange method / Sodesawa T., Nagacho M., Onoclera A., Nazari F. // Journal of Catalysis A – 1986. - v.102. - №2. - pp.460-463.
24. Sodesawa T. Effect of support on dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu – containing catalysts prepared by ion exchange / Sodesawa T. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1986 - v.32 - №1. - p.63-69.
25. Miyazaki E. Synthesis of methyl formate from methanol over metal carbide catalysts / Miyazaki E., Kojima I., Orita M. // J. Chem. Soc. Commun. – 1985 - №3. - pp. 108-109.
26. U.S. Patent 4778923, 1979. (МКИ C07C 45/38, нац. 560/239). «Process for production of methyl formate» / Richard P. Aplin, Peter M. Maitlis, Thomas A. Smith.
27. U.S. Patent 4149009, 1979. (МКИ C07C 67/40, нац. 560/239). «Process for producing methyl formate» / Yoneoka M., Osugi M.
28. U.S.Patent 4319037, 1982. (МКИ C07C 67/40, нац. 560/239). «Process for producing methyl formate» / Yoneoka M.
29. А.С. СССР 710626 1980 г. (МКИ C07C 69/02). «Катализатор для получения метилформиата» / Лелека В.Э., Лендер Ю.В., Краснянская А.Г. и др.
30. А.С. СССР 954099 1982 г. (МКИ C07C 67/00).. «Катализатор для получения метилформиата» / Лендер Ю.В., Лелека В.Э., Краснянская А.Г. и др.
31. А.С. СССР 997796 1983 г. (МКИ C07C 67/00). «Катализатор для получения метилформиата» / Лендер Ю.В., Лелека В.Э., Краснянская А.Г. и др.
32. Лapidус А.Л. Получение метилформиата из метанола на оксидных катализаторах / Лapidус А.Л., Антонюк А.Я., Капкин В.Д., Брук И.А., Соминский С.Д., Печуро Н.С. // Нефтехимия. – 1985 - т. XXV. - №6. - С.761-765.
33. Ai M. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper-based catalysts / Ai M. // Applied Catalysis – 1984 - v. 11. - Issue 2. - pp. 259-270

34. Ряшенцева М.А. Свойства нанесенных рениевых катализаторов в дегидрировании циклогексана / Ряшенцева М.А. // Изв. РАН Сер. Хим. – 1996. - №8. - С.2119 – 2121
35. Ряшенцева М.А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. – М., Наука – 1983 - 248 с.
36. Сеттерфилд Г. Практический курс гетерогенного катализа / Сеттерфилд Г. - М.: Мир – 1984 - 520 с.
37. U.S.Patent 4232171, 1980. (МКИС07/40, нац. 560/239) «Process for producing methyl formate» / Yoneoka M., Osugi M., Ikarashi T.
38. Morikawa Y. A novel effective catalyst for the dehydrogenation of methanol to form methyl formate / Morikawa Y., Takagi K., Moro-Oka Y., Ikawa T. // Chem. Lett., - 1982. - pp. 1805-1808.
39. Lawrie Lloyd. Handbook of Industrial Catalysts. Fundamental and Applied Catalysis // Springer Science + Business Media – 2011 – pp. 131-137
40. S. Su. Catalytic dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde / S. Su, P. Zaza, A. Renken // Chem. Eng. Technol. - 1994 - v.17 - pp.34-40.
41. Aneko L.E. Mechanism of the vapour-phase dehydrogenation of methanol on silver / Aneko L.E., Den Ridder J.J.J., Van den Berg P.J. // React. Trav. Chim. Pays-Bas - 1981 - v.100 - pp. 236.
42. Пат. 7424889 А Япония.– опубл. 26.06.1974 / Ishige Y., Murasawa, F. Honda.
43. Пат. 2953602 США. – опубл. 20.09.1960. (МКИ В 01 J 029/70) «Process for making anhydrous monomeric formaldehyde» / V.M. Zakoshnsky, M.F. Taves
44. Пат. 2939883 США. Опубл 7.07. 1960 (МКИ С 07 С 39/00) «Dehydration of alcohols to aldehydes» / J.O. Panderson
45. Meer A., Renken A. / Proc. 9th Int. Congr. Catal. - 1988. v. 4 - p.1898.
46. Пат. 61130252 Япония, опубл. 18.06.1986. (МПК С07 С 47/052) «Production of formaldehyde» / S. Sago
47. Пат. 4014939 США, опубл. 29 03.1977. (МПК В 01 J 23/80) «Process for producing formaldehyde» / M. Osugi, T. Endo.

48. Пат. 4054609 США, опубл. 18.10.1977. (МПК C07 C 47/055) «Process for the preparation for formaldehyde» / M. Osugi.
49. Пат. 4354045 США, опубл. 12.10.1982. (МПК B 01 J 23/80) «Preparation of formaldehyde» / F. Merger, G. Focuel.
50. Li G. «Catalytic dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde» / Li G. // *Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao*. - 1995 - v.8. - p. 14.
51. G. Han «Influence of mechanochemical effect on properties of wollastonite superfine powders» / G. Han, L. Li. // *Huagong Yejin*. - 1997 - v.18 - p.38.
52. L. Li «Application of mechanochemistry in resource and material engineering chemistry and environmental protection» / L. Li, G. Han // *Sel. Pap. Eng. Chem. Metall.* – 1997. - v.59-65. - p.1998.
53. R. Zhang, Y. Sun, S. Peng // *Wuli Huaxue Xuebao*, 1999 - v. 15. - pp.652 – 659
54. T. Yamamoto. Promoting effect of phosphorus addition to Cu/SiO<sub>2</sub> on selective synthesis of formaldehyde by dehydrogenation of methanol / T. Yamamoto, A. Shimoda, T. Okuhara, M. Misono // *Chem. Lett.* – 1988. - pp.273-276.
55. Пат. 62148443 Япония, опубл.2.07.1987. (МПК C07 C 47/052) «Production of formaldehyde» / M. Misono, T. Yamamoto
56. Пат. 59048429 Япония, опубл. 19.03.1984. (МПК C07 C 27/00) «Preparation of aldehyde and ketone» / H. Nakamura, K Saeki
57. K. Takagi «Catalytic activities of coppers in the various oxidation states for the dehydrogenation of methanol» / K. Takagi, Y. Morikawa, T. Ikawa // *Chem. Lett.* – 1985. – v.14 - №4. - pp. 527-530.
58. A. Music. Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO<sub>2</sub> based catalysts, zeolites, and phosphates / A. Music, J. Batista, J. Levec // *Appl. Catal. A.* – 1997. - v.165 - pp.115-131.
59. Пат. 47019251 В4 Япония. – опубл. 2.06.1972 «Process for the preparation for formaldehyde » / Saito Y., Miyamoto A., Ogino Y.
60. Y.Saito. The Dehydrogenation of Amines by Molten Metal Catalysts / Y.Saito, A. Miyamoto, Y.Ogino // *Kogyo Kagaku Zaasshi.* – 1971. - v.74. - pp. 1521

61. Пат. 48097808 Япония, опубл. 13.01.1973 «Process for the preparation for formaldehyde» / Watanabe K., Mizukami S.
62. Пат. 02184649 Япония, опубл. 19.07.1990 (МПК В 01 J 23/062) «Production of formaldehyde» / Т. Yao, М. Akiyama.
63. Н. Imai. Kinetic study of formaldehyde formation in methanol dehydrogenation over Fe-Ti-Zn alloy / Н. Imai, К. Nakumura // React. Kinet. Catal. Lett. – 1993. - v.49 - pp. 305-310.
64. Н. Imai. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde over titanium alloys / Н. Imai, Т. Tagawa, К. Nakumura // React. Kinet. Catal. Lett. – 1991. - v.43 - pp. 355-359.
65. Sagou M. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde by ZnO-SiO<sub>2</sub> and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> catalysts / Sagou M., Deguchi T. // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989 - v.44 - pp. 139-144
66. Пат. 60089441 Япония, опубл. 20.05.1985 (МПК С07 С 47/052) «Production of formaldehyde» / S. Shiyouihii.
67. Пат. 62022737 Япония, опубл. 30.01.1987. (МПК С07 С 47/052) «Production of formaldehyde» / S. Sagou
68. Пат. 62289540 Япония опубл. 16.12.1987. (МПК С 07 В 61/00) «Production of formaldehyde» / S. Sagou, Н. Fujii
69. Пат. 2184648 Япония, опубл. 19.07.1990. (МПК В 01 J 23/06) «Production of formaldehyde» / Т. Yao, М. Akiyama
70. Пат. 4544773 США, опубл. 1.10.1985. (МПК В 01 J 23/06) «Process for producing formaldehyde» / S. Sagou
71. Saito, Y., Ikeda, K., Obayashi, H., Nomura, T., Yokoyama, K., Okada, T., Sato, K. // Ibaraki Kogyo Koto Semmon Gakko Kenkyu Hio. – 1984. - v.19. - p.71.
72. Пат. 62010037 Япония, опубл. 19.01.1987. (МПК С07 С 47/052) «Production of formaldehyde» / Y. Saito, О. Takahashi
73. Пат.3014532 Япония, опубл.23.01.1991 (МПК В 01 J 29/08) «Production of formaldehyde» / М. Akiyama, Т. Yao.
74. Maxwell L.E. Hydrocarbon processing with zeolites / Maxwell L.E., Stork W.H.J. // Stud. Surf. Sel. Catal. - 2001 - v.137. - pp. 747-819.

75. Пат. 4788347 США опубл. 29.10.1988. (МПК С 07 В 61/00.) «Process for producing formaldehyde» / M. Sagou, H. Fujii.
76. A. Ucno. Dynamic technique to elucidate the reaction intermediate in surface catalysis. Water-gas shift reaction / A. Ucno, T. Onishi, K. Tamaru // Trans. Faraday Soc. - 1970 - v.66. - pp. 756-763.
77. Kh. M. Tawarah. Kinetics and mechanism of methanol decomposition over zinc oxide / Kh. M. Tawarah, R.S. Hansen // J. Catal. - 1984 - v.87 - pp. 305-318.
78. В.Ф. Третьяков. Каталитическое неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, М.Н. Давыдова // Ученые записки МИТХТ. - 2003 - №9. - С.19-22.
79. F. Zhang. Highly Efficient Oxidative Coupling of Methane over LiCl-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts / F. Zhang, C. You, P. Xu // Cuihua Xuebao. – 1993. - v.14 - pp. 139-143.
80. Matsumura, T. Thermal decomposition of methanol adsorbed on alumina / T. Matsumura, J.M. White // J. Catal. - 1976. – v.44. - pp.183 -196.
81. G. Weisgickl. Novel type of catalyst for the pure dehydrogenation of methanol to formaldehyde / G. Weisgickl, H.P. Beck, G. Emig // Appl. Catal. - 1990 - v.59 - pp. L1 – L7.
82. Lishan JIA. Influence of copper content on structural features and performance of pre-reduced LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x<1) catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> / Lishan JIA, Jing GAO, Weiping FANG, Qingbiao LI // Journal of Rare Earths - October 2010 – v.28 - Issue 5 - pp.747-751
83. Zaspalis V.T. «Ceramic membranes as catalytic active materials in selective (oxidative) dehydrogenation reactions» / Zaspalis V.T. // J. Appl. Catal. – 1991. - v.74. - p. 223
84. Кутепов А.М. Общая химическая технология / Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. – М., Высшая школа - 1990. – 520с.
85. Madson P.W. Fuel ethanol production / Madson P.W., Monceaux D.A. // Katzen international, 2003. - v.8. - pp.25-27

86. Кирюшин. П. Биоэтанол в России: возможности решения национальных стратегических задач / Кирюшин. П. // *Bioenergy International*. - 2008 - №2 - С.20-22
87. Кухаренко А.А. Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал - и целлюлозосодержащего сырья / Кухаренко А.А., Винаров А.Ю., Сидоренко Т.Е., Бояринов А.И. - М., - 1999. – 90 с.
88. Аблаев А. Мысль за пределами нефтяной трубы / Аблаев А. // *Российское экспертное обозрение* - 2007 - № 1-2 – С.25-29
89. Saxena A. Simultaneous saccharification and fermentation of waste newspaper to ethanol / Saxena A., Garg S.K., Verma J., // *Bioresour Tecnology* – 1992 - №42(1) - pp. 13-15
90. Мангуева З.М. Закономерности роста клеточной структуры *Saccharomyces Cerevisial* в биосинтезе этанола из абрикосового сула: дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Мангуева Заира Магомед-Загировна – Махачкала, 2004. – 116с.
91. Freni S. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: A Two Step Process / Freni S., Mondello N., Cavallaro S., Cacciola G., Parmon V.N., Sobyenin V.A. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* – 2000 - №71 - pp. 143-152
92. Нейланд О.Я. Органическая химия: Учеб. для хим. спец. Вузов / Нейланд О.Я. - М.: Высшая школа, 1990. – 751с.
93. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Лебедев Н.Н. - Москва, «Химия», 1988. - 592 с.
94. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Рид Р. Праусниц Дж., Шервуд Т. - Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — 592 с., ил.— Нью-Йорк, 1977.
95. Raich B.A. Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: an alternative to Wacker chemistry / Raich B.A., Foley Henry C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – v.37 - pp. 3888-3895.
96. Lin W.H. A study of ethanol dehydrogenation reaction in a palladium membrane reactor / Lin W.H., Chang H.F. // *Catalysis Today* – 2004 - v.98. - Issues 2–3. - pp. 181-188

- 97.** Shiau C.-Y. Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethanol over copper-chromia catalyst / Shiau C.-Y., Chen T.-W. // Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers - 1991 – v.32. - pp. 141-147
- 98.** Davidson J.M. Kinetics of the palladium-catalyzed vapor-phase thermal decomposition of ethanol / Davidson J.M., McGregor C.M., Doraiswamy L.K. // Industrial and Engineering Chemistry Research - 2001 – v.40 - pp. 101-107
- 99.** Morgenstern D.A. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation / Morgenstern D.A., Fornango J.P. // Energy and Fuels - 2005. –v.19.- pp. 1708-1716
- 100.** Tu Y.-J. Effects of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation / Tu Y.-J., Li C., Chen Y.-W. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology – 1994 – v.59 - pp. 141-147
- 101.** B. M. Abu-Zied. The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd–Cr–O system: II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements / B. M. Abu-Zied, A. M. El-Awad // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical - 2001 - v.176 - Issues 1-2 - pp. 227-246
- 102.** Church J.M. Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol / Church J.M., Joshi H.K. // Industrial and Engineering Chemistry Research – 2004 – №43. - p 1804-1811.
- 103.** Iwasa N. Reforming of ethanol - dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts / Iwasa N., Takezawa N. // Bulletin of the Chemical Society of Japan – 1991. – №64. - pp.2619-2623
- 104.** Chung M.J. Differing characteristics of Cu and ZnO in dehydrogenation of ethanol: A deuterium exchange study / Chung M.J., Han S.H., Park K.Y., Ihm S.K. // Journal of Molecular Catalysis – 1993. – v.79. - pp. 335-345
- 105.** N. Kanoun. New vanadium-copper-zinc catalysts, their characterization and use in the catalytic dehydrogenation of ethanol / N. Kanoun, M.P. Astier, G.M. Pajonk. // Applied Catalysis – 1991. – v.70. - Issue 1. – pp. 225-236

- 106.** А.С. № 618368, заяв. 01.07.1974, опуб. 05.08.1978 (МПК C07 C47/06) «Способ получения ацетальдегида» // Борисов А.М., Лапшов А.И., Малютин Н.Р., Карасев В.Н., Гайворонский, В.И., Никитин Ю.С., Башилов Л.С.
- 107.** Inui K. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst / Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // *Applied Catalysis A: General* – 2002. – v.237 - pp. 53-61.
- 108.** Chang F.W. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange / Chang F.W., Yang H.C., Roselin L.S., Kuo W.Y. // *Applied Catalysis A: General* – 2006. – v.304. - pp.30-39
- 109.** Nishiguchi T. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone / Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Shen W.J., Imamura S. // *Applied Catalysis A: General* – 2005. – v.279 - pp. 273-277
- 110.** Tu Y.-J. Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst in the dehydrogenation of ethanol / Tu Y.-J., Chen Y.-W. // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 2001. – v.40 - pp. 5889-5893
- 111.** Tu Y.-J. Effects of alkaline-earth oxide additives on silica-supported copper catalysts in ethanol dehydrogenation / Tu Y.-J., Chen Y.-W. // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 1998. - v.37 - pp. 2618-2622
- 112.** Snoeck J.W. Steam CO<sub>2</sub> reforming of methane, carbon formation and gasification on catalysts with various potassium contents / Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 2002. – v.41 - pp. 3548-3556.
- 113.** Ro'bert Barthos «The decomposition of ethanol over Mo<sub>2</sub>C/carbon catalysts» / Ro'bert Barthos, Aleksandar Sze'chenyi, A'kos Koo's, Frigyes Solymosi // *Applied Catalysis A: General* - July 2007 - v.327. - Issue 1. - pp. 95-105
- 114.** Нугманов Е.Р. Синтез ацетальдегида каталитическим дегидрированием этилового спирта: дисс. ...канд. техн. наук.: 02.00.13 /Нугманов Евгений Рашидович - М., 2005. – 198с.
- 115.** Fujita S.I. Dehydrogenation of ethanol over Cu/ZnO catalysts prepared from various co precipitated precursors / Fujita S.I., Iwasa N., Tani H., Nomura W., Arai M. & Takezawa N. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* – 2001 - v.73 - pp. 367-372

- 116.** Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Элвин Б., Стайлз - Москва, «Химия», 1991. - 240с.
- 117.** Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / Фенелонов В.Б. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. — 414с.
- 118.** Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита / Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001 - №9 - С.609-620
- 119.** Гаврилов В.Ю. Изучение морфологии и пористой структуры композиционных углерод-углеродных материалов / Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувиллин А.Л., Плаксин Г.В., Суловики В.Ф., Ермаков Ю.И., Семиколенов В.А. // Химия твердого топлива. – 1990 - №2 - С.125-129.
- 120.** Пат. RU 2311227 С1. опубл. 09.02.2006 г. «Способ получения наноструктурированного углеродного материала с высокой удельной поверхностью и микропористостью» / Яковлев В.А., Елецкий П.М., Пармон В.Н.
- 121.** Мухин В.М. Активные угли России / Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. - М., Металлургия – 2000. - 352с.
- 122.** Семиколенов В.А. Приготовление катализаторов “Палладий на углеродном носителе сибунит” для процессов органического синтеза: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.15 / Семиколенов В.А - Новосибирск, 1993. - 47с.
- 123.** Романенко А.В. Промышленный катализ в лекциях (Выпуск 7): Углеродные материалы и их физико-химические свойства / Романенко А.В., Симонов П.А. - М., Калвис – 2007. - 314с.
- 124.** Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе / Фиалков А.С. - Москва, «Аспент Пресс» - 1997. - 692 с
- 125.** Французов В.К. «Волокнистый углерод и области его технического применения» / Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. // Химия твердого топлива. - 2000. - №2. С.52 – 65.
- 126.** Комарова Т.В. Углеродные волокна / Комарова Т.В. - Москва, РХТУ – 1994. - 52с.

- 127.** Харрис П. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Харрис П. - Москва, «Техносфера» - 2003 - 336с.
- 128.** Шайхутдинов Ш.К. О применимости метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования металлических катализаторов, нанесенных на углеродные носители / Шайхутдинов Ш.К. // Кинетика и катализ. – 1995. - т.36. - №4 – С.595-606.
- 129.** Joannet E. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol / Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chemical Engineering Science. – 2002. - №57 - pp. 3453-3460.
- 130.** Шляпин Д.А. Генезис катализатора синтеза аммиака Ru-Cs (K,Rb)/ «Сибунит»: автореф. дисс...канд. хим. наук: 02.00.04 / Шляпин Дмитрий Андреевич - Омск, 2006. – 24 с.
- 131.** Быстрова О.С. Рутений на сибуните как катализатор гомомолекулярного изотопного обмена водорода для разделения изотопов водорода криогенной ректификацией / Быстрова О.С., Харитонов Л.С., Боева О.А., Жаворонкова К.Н. // Сборник тезисов докладов VIII Международной молодежной научной конференции. – Москва – 2005 - 52с.
- 132.** М.А. Ряшенцева. Применение металлуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов / М.А. Ряшенцева, Е.В. Егорова, А.И. Трусов, Е.Р. Нугманов, С.Н. Антонюк // Успехи химии - 2006. - т.75 - №11 - С.1119-1132.
- 133.** Носков А.С. Окислительное обезвреживание щелочных сульфидных стоков / Носков А.С., Добрынкин Н.М., Батыгина М.В. // Катализ в промышленности. 2004 - Спец. Выпуск - С.32-40.
- 134.** Tribolet P. Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials / Tribolet P., Kiwi-Minsker L. // Catalysis today.- 2005.- №102-103. - pp.15-22.

- 135.** Tribolet P. Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst / Tribolet P., Kiwi-Minsker L. // *Catalysis today* – 2005 - №105. - pp.337-343.
- 136.** Kiwi-Minsker L. Loop reactor staged with structured fibrous catalytic layers for liquid-phase hydrogenations / Kiwi-Minsker L., Joannet E., Renken A. // *Chemical Engineering Science* – 2004 - №59 - pp.4919-4925.
- 137.** Ashmead J.W. Microfabrication Opportunity Assessment / Ashmead J.W. et. al. // Wilmington, DE, DuPont Company, 1994.
- 138.** U. Izquierdo. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems» / U. Izquierdo, V.L. Barrio, J.F. Cambra // *International Journal of Hydrogen Energy* - April 2012 - v.37. - Issue 8. - pp. 7026-7033
- 139.** A.G. Gribovskiya. A compact highly efficient multichannel reactor with a fixed catalyst bed to produce hydrogen via methanol steam reforming / A.G. Gribovskiya, L.L. Makarshina, D.V. Andreev, S.P. Klenov, V.N. Parmon // *Chemical Engineering Journal* - Sept. 2013 - v.231 - pp.497-501
- 140.** Volker Hessel. Industrial and real-life applications of micro-reactor process engineering for fine and functional chemistry / Volker Hessel, P. Löb, H. Löwe // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 2006. - v.159. - pp. 35-46
- 141.** L. Kiwi-Minsker. Microstructured reactors for catalytic reactions / L. Kiwi-Minsker, A. Renken // *Catal. Today* – 2005. - №110 - pp. 2–14
- 142.** Prawin Paulraj. Metal microchannel lamination using surface mount adhesives for low-temperature heat exchangers / Prawin Paulraj, Brian K. Paul // *Journal of Manufacturing Processes* - August 2011 - v.13 - Issue 2 – pp. 85-95.
- 143.** Sudhir Ramprasada. Cadmium sulfide thin film deposition: A parametric study using microreactor-assisted chemical solution deposition / Sudhir Ramprasada, Yu-Wei Sub, Chih-hung Changb, Brian K. Paulc, Daniel R. Palo // *Solar Energy Materials and Solar Cells* - January 2012.- v.96.- pp 77-85
- 144.** Mahshid Mohammadi. Numerical study of flow uniformity and pressure characteristics within a microchannel array with triangular manifolds / Mahshid

Mohammadi, Goran N. Jovanovic, Kendra V. Sharp // Computers & Chemical Engineering - May 2013. - v.52. - pp. 134-144

**145.** Л.Л. Макашкин. Микроканальные реакторы как одно из направлений водородной энергетики / Л.Л. Макашкин, В.Н. Пармон. // Экономика, техника, экология. - 2009. - №10. - С.13-21

**146.** Трусов А.И. Дегидрирование метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей различной природы: дисс...канд. хим. наук: 02.00.13 / Трусов Александр Иванович - М., 2005 - 198с.

**147.** А.А. Ведягин. Дегидрирование метанола на медьсодержащих катализаторах, модифицированных оксидом цинка / А.А. Ведягин, П.Г. Цырульников и др. // Катализ в промышленности. - 2006 - №3 - стр. 29

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