

К 100-летию со дня рождения НАТАНА САУЛОВИЧА ПЕЧУРО

УДК 547.261 : 544.473 – 039.63

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

*Е.В. Егорова, доцент, Д.А. Бокарев, ассистент  
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого  
топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В.Ломоносова  
e-mail: egorova1412@mail.ru, bokarev\_d@mail.ru*

**И**зучены закономерности превращения метанола в присутствии катализаторов на основе различных углеродных материалов – нановолокон, синтезированных в присутствии кобальт-, никель- и железосодержащих катализаторов, и углерод-углеродного композиционного материала сибунит.

Показано, что условия синтеза углеродных нановолокон оказывают влияние на их структуру и каталитические свойства. Проведено исследование каталитических свойств медьсодержащих систем на основе углеродных нановолокон. Установлено, что частица металла катализатора, примененного для синтеза углеродного нановолокна, активно участвует во взаимодействии с метанолом. Показано, что медь и кобальт способствуют протеканию реакции разложения метанола на синтез-газ. Медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

*Methanol transformation in the presence of catalysts based on various carbon materials – nanofibres synthesized in the presence of Co-, Ni- and Fe-catalysts and of the carbon-carbon composite material Sibunit were studied.*

*It was shown that the conditions of the synthesis of carbon nanofibres influence their structure and catalytical properties. A research of Cu-containing systems based on carbon nanofibres was carried out. It was found that a particle of the catalyst metal applied to the synthesis of carbon nanofibres actively participates in the interaction with methanol. Copper and cobalt promote the decomposition of methanol giving synthesis gas. Copper and ferrum show synergism in the reaction of dehydration of methyl alcohol.*

**Ключевые слова:** метанол, катализ, углеродные нанотрубки, сибунит.

**Key words:** methanol, catalyst, carbon nanofibres, sibunit.

Известно, что катализаторы на основе углерода широко применяются в процессах основного органического синтеза. В настоящее время большое количество публикаций в научной периодике, связанных с изучением каталитических процессов, посвящено применению в гетерогенном катализе углеродных материалов.

Наряду с традиционными углеродными носителями – активными углями широко исследуются и другие углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графитизированные нановолокна, фуллерены, различные композиционные материалы на основе углеродных структур, в частности, сибунит [1, 2]. Сибунит – синтетический пористый углерод-углеродный композиционный материал, разработанный в Институте катализа СО РАН совместно с отделом ИКСО РАН и КТИТУ СО РАН, применяемый в качестве адсорбента и носителя катализаторов. Он обладает высокой удельной поверхностью и большим объемом пор. Широкое распространение в гетерогенном катализе в качестве носителей также получили углеродные волокнистые материалы. Первые работы по получению углеродных нанотрубок на кафедре ТНХС и ИЖТ им. А.Н. Башкирова МИТХТ были начаты в 1984 г. по инициативе Натана Сауловича Печуро и продолжаются по сей день.

Постоянное совершенствование технологий производства этих материалов позволяет полу-

чать носители с заданными физическо-химическими и структурными характеристиками, что особенно важно при разработке и приготовлении высокоселективных и активных каталитических систем для промышленных процессов.

В связи с постоянным ростом цен на нефть и в свете последних мировых тенденций по снижению и постепенному сокращению использования нефтяного сырья, одной из наиболее актуальных задач в химической технологии становится разработка синтезов ценных органических соединений, базирующихся на альтернативных источниках сырья. Одним из таких источников является метанол, получаемый из синтез-газа. Метанол, в частности, может использоваться для производства метилформиата (МФ) – важного полупродукта органического синтеза. На основе МФ проводят синтез муравьиной кислоты, формамидов, уксусной кислоты, диметилкарбоната, дифосгена, метилгликолята, метилпропионата; МФ также является источником получения особо чистого монооксида углерода.

Наиболее перспективным процессом получения МФ является дегидрирование метанола, обладающее рядом преимуществ перед промышленным способом его получения, таких как проведение процесса при атмосферном давлении и низкая чувствительность катализатора к примесям [3]. Процесс дегидрирования

метанола является гетерогенно-каталитическим, поэтому существенное влияние на его эффективность оказывают активный компонент катализатора и тип носителя.

В задачу данного исследования входило изучение влияния состава активного компонента катализатора, синтезированного на основе различных углеродных носителей, на процесс превращения метанола.

#### Экспериментальная часть

В качестве углеродных носителей использовали углерод-углеродный композиционный материал сибунит марки П-232 (КТИТУ СО РАН, Россия), углеродные нановолокна двух типов: синтезированные в присутствии различных катализаторов с последующей деме­таллизацией по методике, описанной в [4, 5] (ДВУ), и без стадии деме­таллизации (ВУ, т.е. волокнистый углерод).

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости соответствующего углеродного материала раствором исходной соли. В качестве исходной соли меди была выбрана: медь (II) азотнокислая трехводная –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  («Chemapol», ч.д.а.). В качестве исходной соли хрома использовали аммоний двуххромовокислый –  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  («Рехим», ч.д.а. ГОСТ 3763-64).

После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 100°C в течение 6 ч и восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  1 ч при температуре 120°C, затем температуру повышали до 400°C и продолжали восстановление в течение 3 ч. Выбор режима восстановления обусловлен результатами исследований режимов восстановления, проведенных на кафедре НХС и ИЖТ ранее.

Эксперименты по изучению процесса дегидрирования метанола в присутствии образцов катализаторов проводили при атмосферном давлении в интервале температур 200-400°C, объемная скорость подачи сырья составляла  $3 \text{ ч}^{-1}$  на лабораторной установке точного типа (рис. 1).

Образец катализатора (6) объемом 2 мл 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, метанол с незначительным содержанием воды (не более 0.1% масс.) из бюретки (1) подавали микродозатором (2) в верхнюю часть реактора,

где на кварцевой насадке происходило испарение метанола. Жидкие продукты реакции охлаждали и конденсировали в водяном холодильнике-конденсаторе (9) и собирали в приемник (10). Пары жидких продуктов также конденсировали в низкотемпературной ловушке (13), охлаждаемой смесью льда и хлорида натрия ( $-21.3^\circ\text{C}$ ). 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). Продолжительность опыта составляла 30 мин.

Для хроматографического определения состава и количества жидких продуктов в реакционной смеси использовали хроматограф «Цвет 800» с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий ( $P = 0.5 \text{ МПа}$ ). Колонка хроматографа изготовлена из нержавеющей стали, длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполнена Porapak T.

Условия анализа: нагрев колонок в программе от 60 до 160°C по  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , начиная с 15-ой минуты анализа, температура испарителя 150°C, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 100 мА, температура катарометра 180°C.

Исследуемые пробы вводили поочередно при помощи микрошприца МШ-10 через головку испарителя. Объем пробы 1 мкл. Время удерживания компонентов: формальдегид – 22.73 мин; вода – 23.52 мин; метанол – 24.44 мин; метилформиат – 25.99 мин. Продолжительность анализа 40 мин.

Для количественного определения состава жидких продуктов реакции использовали метод внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов. За стандарт принят изопропанол (время удерживания 34.95 мин). Поправочные коэффициенты:

-метилформиат	1.24
-вода	1.07
-метанол	0.82
-формальдегид	1.42

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,  $\text{мм}^2$ ;  $k_i$  – поправочный коэффициент для данного компонента.

Анализ газообразных продуктов реакции, содержащих  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , 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  $5 \text{ \AA}$ , газ-

носитель гелий; колонка В длиной 2 м, сорбент Полисорб, газ-носитель аргон. Давление гелия и аргона 0.5МПа.

Анализируемым газом последовательно

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

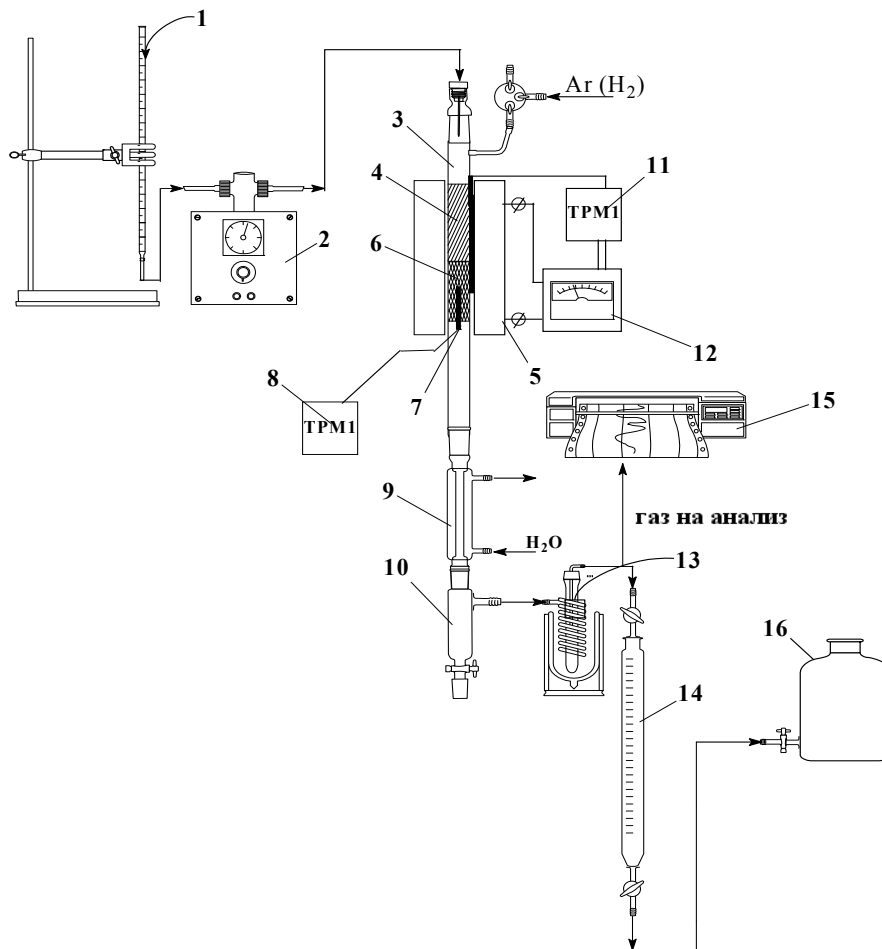


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – бюретка; 2 – микродозатор; 3 – реактор; 4 – кварцевая насадка; 5 – электрообогреватель; 6 – катализатор; 7 – контрольная термопара; 8 – измеритель ТРМ-1; 9 – холодильник-конденсатор; 10 – приемник; 11 – терморегулятор ТРМ-1; 12 – реле; 13 – низкотемпературная ловушка; 14 – газометр; 15 – хроматограф; 16 – напорная склянка.

Условия анализа H<sub>2</sub>:

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

Условия анализа CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>:

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

Была проведена калибровка колонок и определены калибровочные коэффициенты:

-водород	1.542 (колонка А)
-монооксид углерода	1.166 (колонка Б)
-метан	0.763 (колонка Б)
-диоксид углерода	1.050 (колонка В)

Значение калибровочных коэффициентов проверяли каждые два месяца. Ежедневно

хроматограф калибровали по He и Ar.

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

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

$$C_{CO} = \frac{S_{CO} \cdot K_{CO} \cdot M_{CO}}{S_{Ar1} \cdot M_{Ar1}} \cdot 100\%$$

$$C_{CH_4} = \frac{S_{CH_4} \cdot K_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{S_{Ar1} \cdot M_{Ar1}} \cdot 100\%$$

$$C_{CO_2} = \frac{S_{CO_2} \cdot K_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{S_{Ar11} \cdot M_{Ar11}} \cdot 100\%$$

Расчет состава продуктов, материального баланса опытов и выходных показателей процесса осуществлялся с помощью программного комплекса в среде Excel. Погрешность полученных результатов ±5% отн.

**Превращение метанола в присутствии углеродных материалов**

На первом этапе был исследован процесс превращения метанола в присутствии углеродных носителей различной природы в отсутствие активного компонента. Физико-химические свойства образцов представлены в табл. 1.

Процесс деме­тал­ли­за­ции ока­зы­ва­ет зна­чи­тель­ное влия­ние на свой­ства на­но­во­ло­кон (табл. 1): по­сле де­ме­тал­ли­за­ции у об­раз­цов уг­ле­род­ных на­но­во­ло­кон воз­ра­ста­ют зна­че­ния удель­ной ад­сорб­ци­он­ной по­верх­но­сти и объ­ем пор, что свя­за­но с умень­ше­нием со­дер­жа­ния ме­тал­ла в струк­ту­ре во­лок­на.

Таблица 1. Физико-химические показатели образцов углеродных носителей.

Показатели	Образец						
	Сибунит	Исходные образцы			Деметаллизованные образцы		
		Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ	Co-ДВУ	Ni-ДВУ	Fe-ДВУ
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м <sup>2</sup> /г	262	89	40	86	103	65	173
Удельный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0.57	1.8	1.75	1.2	1.9	2.4	3.3

Наибольшее изменение показателей наблюдается у образца Fe-ДВУ по сравнению с Fe-ВУ. Это объясняется самым высоким содержанием металла, после удаления которого, соответственно, возрастает доля углеродной составляющей, обладающей пористостью и большой адсорбционной поверхностью.

В табл. 2 приведены значения конверсии метанола при разных температурах в присутствии углеродных материалов различной природы. В присутствии Co-ДВУ и Fe-ДВУ конверсия метанола наблюдается только при температуре 400°С.

Таблица 2. Конверсия метанола (%) при разных температурах в присутствии углеродных носителей различной природы.

Т, °С	Тип носителя					
	Исходные образцы			Деметаллизованные образцы		
	Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ	Co-ДВУ	Ni-ДВУ	Fe-ДВУ
200	-	0.31	-	-	0.1	-
250	0.69	3.03	0.1	-	2.6	-
300	1.36	12.07	5.53	-	13.1	-
350	3.75	65.55	32.92	-	53.3	-
400	19.29	79.08	74.33	0.61	78.2	1.9

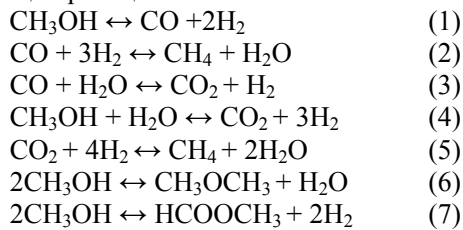
В присутствии образца Co-ВУ образуется небольшое количество диметилового эфира (ДМЭ) (табл. 3) по реакции дегидратации, что, возможно, является следствием окисления поверхности углеродного материала во время деме­тал­ли­за­ции. Образец Ni-ДВУ проявляет значительно большую активность в процессе превращения метанола, обеспечивая при 400°С конверсию более 75%, несмотря на то, что удельная адсорбционная поверхность образца

Ni-ДВУ является наименьшей (табл. 1), в сравнении с Co-ДВУ и Fe-ДВУ. Большая активность образца Ni-ДВУ и образование в его присутствии ДМЭ и воды, по-видимому, обусловлены кислотными свойствами;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, заключенного в структуру волокна в процессе его синтеза.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - носитель катализатора синтеза ВУ, остатки которого заключены в структуру в процессе получения Ni-ВУ и, соответственно, Ni-ДВУ.

Таблица 3. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии деме­тал­ли­зо­ван­ных об­раз­цов уг­ле­род­ных во­лок­нон (ДВУ).

Образец	Т, °С	CH <sub>3</sub> OH	Вода	ДМЭ	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Ni-ДВУ	200	99.47	0.47	0.06	-	-	-	-
	225	98.93	0.74	0.33	-	-	-	-
	250	96.80	2.03	1.17	-	-	-	-
	300	84.10	8.72	5.18	1.40	0.59	0.01	-
	350	44.42	31.12	22.95	1.04	0.40	0.05	0.02
	400	20.81	41.48	35.36	1.48	0.50	0.21	0.16
Co-ДВУ	400	99.72	0.26	0.02	-	-	-	-
Fe-ДВУ	400	94.21	0.23	-	3.04	0.65	0.20	1.67

Наличие продуктов, представленных в табл. 3, может быть обусловлено протеканием следующих реакций:



Состав продуктов, полученных в присутствии различных образцов ВУ, представлен в табл. 4.

Образцы ВУ, содержащие частицу металла, проявляют значительно большую активность, т.к. в этом случае активным компонентом волокон может также выступать металл, инкапсулированный в структуру ВУ. Значительная

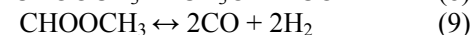
разница активностей катализаторов Со-ВУ и Fe-ВУ как раз этим, по-видимому, и объясняется: в образце Со-ВУ содержание кобальта значительно меньше количества железа в нановолокне образца Fe-ВУ. Более того, согласно данным об удельной адсорбционной поверхности и удельному объему пор (табл. 1) образец Fe-ВУ обладает более развитой пористой поверхностью по сравнению с Со-ВУ; на единицу объема приходится большая площадь адсорбции, что свидетельствует о большей реакционной способности поверхности образца Fe-ВУ (на единицу объема пор приходится большая поверхность (развитая пористость)). Наиболее активным, как и в случае деме­таллизованных волокон, является образец, выращенный на никельсодержащем катализаторе – Ni-ВУ.

Таблица 4. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии углеродных волокон, содержащих частицу металла (ВУ).

T, °C	CH <sub>3</sub> OH	ДМЭ	МФ	Вода	H <sub>2</sub>	СО	СО <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
<i>Со-ВУ</i>								
250	97.63	-	-	0.55	1.25	0.57	следы	-
300	95.51	-	-	0.56	2.73	1.20	следы	-
350	89.18	-	-	0.72	6.86	3.24	следы	-
400	58.38	-	-	0.58	27.25	13.61	0.09	0.09
<i>Ni-ВУ</i>								
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
<i>Fe-ВУ</i>								
200	99.59	-	0.01	0.40	следы	-	-	-
250	99.43	-	0.07	0.37	0.13	-	-	-
300	86.81	-	0.04	0.45	8.00	3.15	1.09	0.46
350	46.80	-	-	0.83	30.78	10.69	6.79	4.11
400	13.64	-	-	2.30	48.63	13.10	14.47	7.86

Из данных, представленных в табл. 3 и 4, можно сделать вывод, что в присутствии деме­таллизованных образцов Со-ДВУ, Ni-ДВУ превращение метанола протекает по тем же направлениям, что и в присутствии образцов ВУ. При этом следует отметить, что в присутствии в качестве катализатора Со-ВУ во всем интервале температур и Ni-ВУ при температурах более 300°С образуются водород и монооксид углерода, что может свидетельствовать о преимущественном протекании реакции разложения метанола на синтез-газ.

В присутствии катализатора Fe-ВУ в диапазоне температур 200-300°С в составе продуктов обнаружен метилформиат. Зависимость концентрации метилформиата от температуры носит экстремальный характер. Уменьшение количества образовавшегося метилформиата может быть связано с его дальнейшим разложением по реакциям:



Необходимо отметить, что содержание углекислого газа и метана по отношению к монооксиду углерода в продуктах, полученных в присутствии Fe-ВУ, значительно больше, чем при использовании образца Со-ВУ. Согласно [5], в присутствии железа СО восстанавливается водородом до СН<sub>4</sub> и окисляется водой до СО<sub>2</sub>, что наблюдается и в данном случае: с увеличением температуры происходит увеличение отношения H<sub>2</sub>/СО при одновременном уменьшении отношений СО/СО<sub>2</sub> и СО/СН<sub>4</sub>.

Высокое содержание монооксида углерода в продуктах превращения метанола свидетельствует о возможности использования образцов ВУ для получения СО. На рис. 2 и 3 представлены графики зависимостей селективности и выхода по СО от температуры в присутствии различных образцов ВУ.

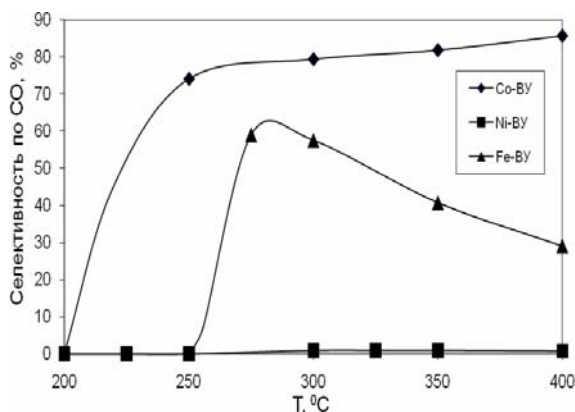


Рис. 2. Зависимость селективности по СО в процессе превращения метанола от температуры в присутствии образцов волокнистого углерода (ВУ).

Наибольшую селективность по СО проявляет образец Со-ВУ. С увеличением температуры селективность растет, достигая 85% при температуре 400 °С, что близко к теоретически возможному значению. В присутствии Fe-ВУ селективность по СО, достигая максимального значения 60% при 275-300 °С, снижается при дальнейшем увеличении температуры из-за протекания последовательных реакций с участием монооксида углерода, что сопровождается увеличением содержания в продуктах СО<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub> (см. табл. 4).

В присутствии углерод-углеродного композита сибунит в диапазоне температур 200-400 °С превращения метанола не происходит.

#### Изучение процесса превращения метанола в присутствии монометаллических каталитических систем

##### Медьсодержащие каталитические системы

Из литературных данных известно, что медьсодержащие катализаторы являются наиболее активными и селективными в процессе дегидрирования спиртов [6, 7]. Представляло интерес исследовать образцы углеродных нановолокон в качестве носителя меди при дегидрировании метанола. С этой целью были приготовлены катализаторы на основе деметаллизированных образцов углеродных нановолокон с добавлением 5% масс. меди в качестве активного компонента. В присутствии катализатора 5% Cu/сибунит конверсия

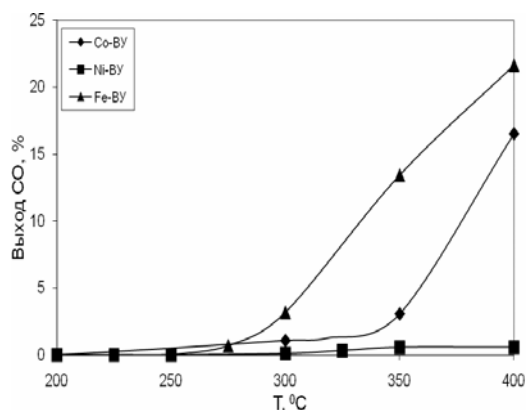


Рис. 3. Зависимость выхода СО в процессе превращения метанола от температуры в присутствии образцов волокнистого углерода (ВУ).

метанола монотонно возрастает с увеличением температуры (рис. 4), достигая значения 37%, при одновременном снижении селективности по метилформиату от 75 до 45%. В табл. 5 представлен состав продуктов превращения метанола в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит.

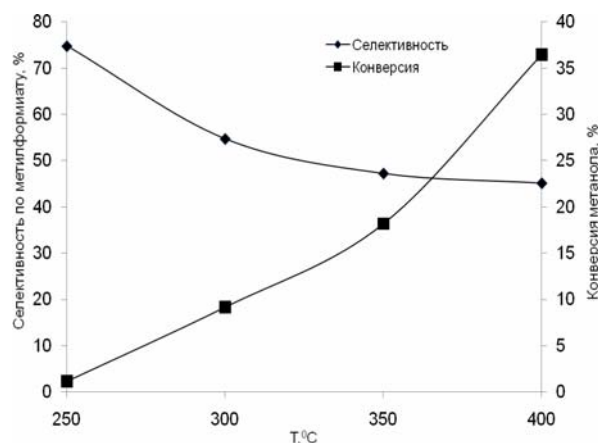


Рис. 4. Зависимость конверсии метанола и селективности по метилформиату от температуры в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит.

Анализ данных табл. 5 позволил сделать вывод, что в системе, помимо реакций 2, 4 и 7, протекают следующие:

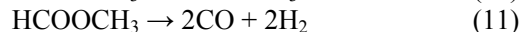


Таблица 5. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит при разных температурах.

T, °C	СН <sub>3</sub> ОН	МФ	Вода	Н <sub>2</sub>	СО	СО <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
200	98.81	-	0.99	0.16	-	0.03	-
250	98.23	-	1.59	0.16	следы	следы	-
300	97.68	-	1.82	0.49	следы	следы	0.03
350	83.64	2.06	1.40	12.58	0.13	0.12	0.06
400	50.04	2.94	0.29	41.81	3.31	0.42	1.16

В присутствии медьсодержащих систем на основе углеродных волокон заметная конверсия метанола наблюдается при температуре 350 °С для образца Cu/Co-ДВУ и достигает 50% при 400 °С (рис. 5) В присутствии образца Cu/Ni-ДВУ конверсия достигает значений, близких к 100%, при температуре выше 350°С. Образец Cu/Fe-ДВУ показал значительно меньшую активность в исследуемом процессе. Селективность по метилформиату (рис. 6) для образцов Cu/Fe-ДВУ практически во всем исследуемом интервале температур ниже, чем в присутствии

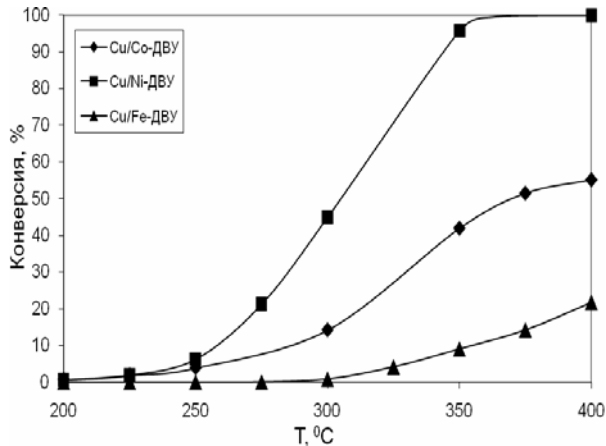
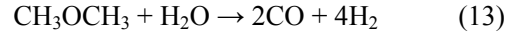
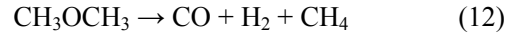


Рис. 5. Зависимость конверсии метанола в процессе превращения в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ от температуры.

катализатора Cu/сибунит, и не достигает значения 60%.

Анализ состава продуктов превращения метанола (табл. 6) в присутствии образцов Cu/Ni-ДВУ свидетельствует о возможности протекания реакций образования (6) и разложения диметилового эфира:



При этом в присутствии образцов 5% Cu/Ni-ДВУ и 5% Cu/Fe-ДВУ содержание диметилового эфира не превышает 7.7 и 0.89% мольн., соответственно.

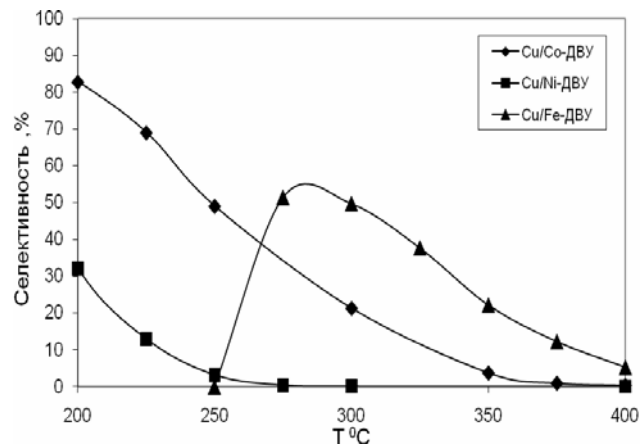


Рис. 6. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ.

Таблица 6. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ 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>
<i>5% Cu/Co-ДВУ</i>								
200	98.81	-	0.31	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	43.85	20.70	0.14	0.07
400	23.13	-	0.04	0.28	50.60	25.77	0.06	0.12
<i>5% Cu/Ni-ДВУ</i>								
200	99.23	0.06	0.11	0.37	0.23	-	-	-
250	85.84	0.90	0.10	0.32	9.01	3.62	0.21	-
300	37.48	6.71	0.01	6.66	32.69	14.94	1.51	-
350	1.94	7.70	-	4.55	56.77	27.18	1.71	0.15
400	-	2.17	-	1.69	63.43	30.45	1.91	0.35
<i>5% Cu/Fe-ДВУ</i>								
275	99.53	0.02	0.02	0.38	0.05	-	-	-
300	95.82	0.21	0.04	0.43	3.30	0.12	0.04	0.04
350	75.72	0.89	0.03	0.54	17.61	4.65	0.34	0.22
400	52.69	0.42	0.01	1.34	33.00	11.58	0.68	0.28

*Хромсодержащие каталитические системы*

В качестве другого активного компонента катализатора был выбран хром. Для того, чтобы определить, какие свойства проявляет хром,

были проведены эксперименты по превращению метанола в присутствии катализатора 5% Cr/сибунит. Состав полученных продуктов представлен в табл. 7.

Таблица 7. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализатора 5% Cr/сибунит при разных температурах.

T, °C	CH <sub>3</sub> OH	ДМЭ	Вода	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
250	98.66	0.20	0.96	0.16	-	следы	-
300	96.87	0.41	1.83	0.52	0.30	0.02	0.04
350	89.69	0.67	1.99	4.49	1.55	0.87	0.70
400	57.70	0.39	3.63	21.79	5.43	6.58	4.00

Конверсия метанола (рис. 7) в присутствии хромсодержащего катализатора не превышает 28% в исследуемом интервале температур. Селективность по диметиловому эфиру носит сложный характер, изменяясь от 78 до 3% и образуя локальный максимум при температуре 325 °С. Объяснение точки экстремума требует дополнительных исследований и, вероятно, связано с изменением свойств и характеристик катализатора в зависимости от температуры.

В случае углеродных волокон промотирующей добавкой можно считать металл, инкапсулированный в структуру волокна и определяющийся катализатором синтеза этих волокон. Зависимость конверсии метанола в присутствии образцов ВУ от температуры представлена на рис. 8.

Значительная разница активностей катали-

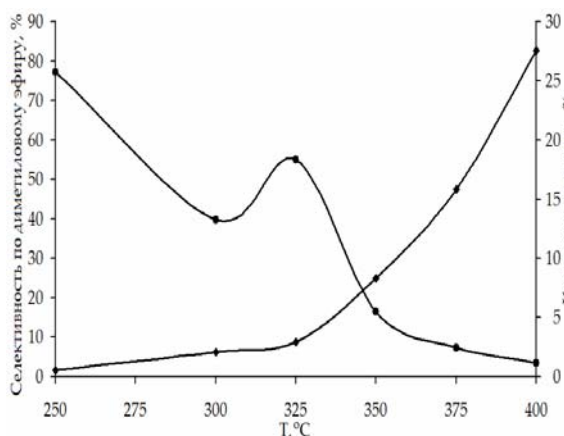


Рис. 7. Зависимость конверсии метанола и селективности по диметиловому эфиру от температуры в присутствии катализатора 5% Cr/сибунит.

### Изучение процесса превращения метанола в присутствии биметаллических каталитических систем

#### Биметаллические системы на основе сибунита

Поскольку в продуктах превращения метанола в присутствии хромсодержащего катализатора не было обнаружено метилформиата, то следующим этапом работы стало изучение процесса превращения метанола в присутствии медьсодержащего катализатора с добавлением

затворов Fe-VУ и Co-VУ (рис. 8) объясняется, по-видимому, различным содержанием металла в структуре волокна. Основными продуктами превращения метанола в присутствии катализатора Co-VУ (см. табл. 4) являются монооксид углерода и водород в мольном соотношении 2:1, образования жидких продуктов не происходит. В присутствии катализатора Ni-VУ образуется большое количество диметилового эфира, концентрация которого с ростом температуры монотонно возрастает, достигая значения 30% мольн. при 400 °С, при этом содержание суммы газов не превышает 3.5% мольн.

В присутствии Fe-VУ, наоборот, происходит значительное газообразование. Диметиловый эфир не образуется, а содержание метилформиата, образующегося по реакции дегидрирования метанола, не превышает 0.07% мольн.

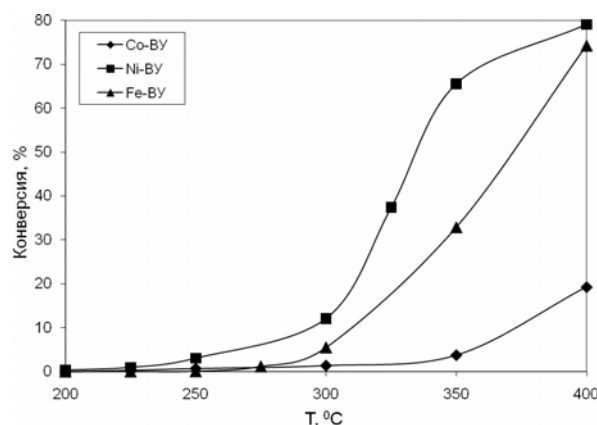


Рис. 8. Зависимость конверсии метанола от температуры в присутствии образцов волоконистого углерода (ВУ).

хрома в качестве промотирующей добавки в количестве 0.1 и 0.5% масс. Состав продуктов превращения метанола в присутствии медь-хромовых катализаторов показан в табл. 8.

В присутствии медь-хромовых каталитических систем в составе жидких продуктов, помимо непрореагировавшего метанола и воды, был обнаружен метилформиат, а наличия диметилового эфира, как можно было ожидать, исходя из результатов, полученных в присутствии хромсодержащих систем, хроматографический анализ не показал.



Таблица 8. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии медь-хромовых катализаторов на основе сибунита при разных температурах.

T, °C	CH <sub>3</sub> OH	МФ	Вода	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<i>0.1% Cr/5% Cu/сибунит</i>							
200	90.90	1.77	0.82	6.20	0.20	0.10	-
250	96.10	0.92	1.28	1.52	0.16	0.02	-
300	95.70	0.49	0.88	2.62	0.23	0.03	-
350	76.10	1.51	0.62	18.10	3.16	0.47	0.04
400	68.80	1.08	0.97	22.40	5.99	0.72	0.05
<i>0.5% Cr/5% Cu/сибунит</i>							
200	72.66	3.74	0.74	20.41	1.97	0.47	-
250	71.56	1.18	0.58	19.80	6.41	0.46	-
300	75.29	1.01	0.34	17.33	5.04	0.93	следы
350	50.33	0.48	0.26	34.41	12.36	1.97	0.2
400	39.86	0.29	0.88	41.27	13.93	3.45	0.3

Анализ состава продуктов (табл. 8) позволил сделать вывод об изменении направления превращения метанола в зависимости от количества промотирующей добавки: введение 0.1% масс. Cr приводит к увеличению селективности по МФ до 90% (см. рис. 10); введение 0.5% масс. Cr позволяет получить газ с высоким содержанием водорода.

Сравнение конверсии метанола и селективности по метилформиату для различных каталитических систем показано на рис. 9 и 10, соответственно.

Для медьсодержащих каталитических систем на основе сибунита при введении промотирующей добавки хрома в количестве 0.5% масс. селективность по метилформиату снижается по сравнению с медьсодержащей каталитической системой. При введении промотирующей добавки в количестве 0.1% масс. селективность

по метилформиату в интервале температур 250-300°C больше, чем для медьсодержащего катализатора, а с учетом того, что в присутствии хромсодержащего катализатора хроматографический анализ не показал присутствия метилформиата в продуктах, следовало бы ожидать обратную закономерность. Аналогично для конверсии метанола: в присутствии медьсодержащего катализатора конверсия метанола выше, чем в присутствии хромсодержащего, а для биметаллических систем введение 0.5% масс. хрома существенно увеличивает значения конверсии; конверсия метанола в присутствии катализатора 0.5% Cr/5% Cu/сибунит сопоставима со значениями для монометаллических систем. По-видимому, такое изменение свойств для биметаллической каталитической системы связано с изменением механизма протекания процесса превращения метанола.

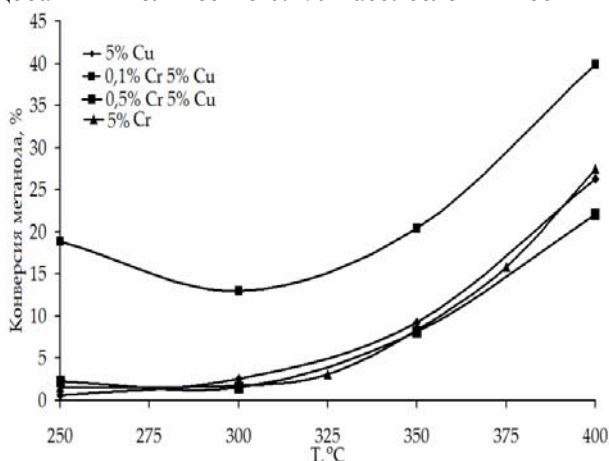


Рис. 9. Зависимость конверсии метанола от температуры для различных каталитических систем на основе сибунита.

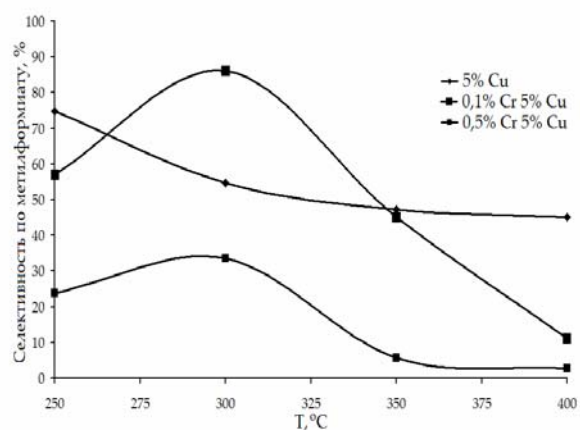


Рис. 10. Зависимость селективности по метилформиату от температуры для различных каталитических систем на основе сибунита.

*Биметаллические системы на основе углеродных волокон*

С целью определения совместного действия меди и частиц металла, заключенных в структуру углеродного нановолокна, были исследованы образцы исходных нановолокон с нанесенной медью (5% масс.).

На рис. 11 и 12 представлены зависимости

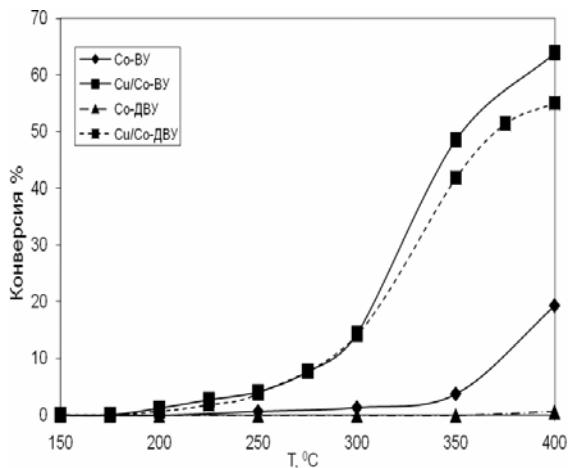


Рис. 11. Зависимость конверсии метанола от температуры в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Co-ВУ/ДВУ.

конверсии метанола в присутствии катализаторов, приготовленных на основе различных образцов соответственно Co- и Ni-содержащих углеродных волокон, от температуры. Заметную конверсию катализаторы проявляют при температурах выше 175°C. Наибольшая конверсия достигается в присутствии Cu/Ni-ВУ. Так, уже при 350°C достигается конверсия 100%.

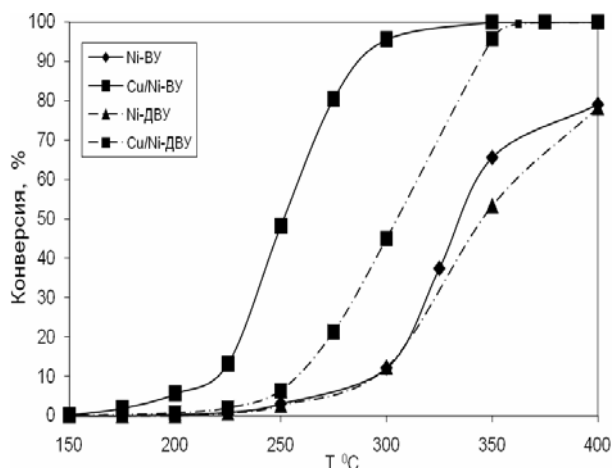


Рис. 12. Зависимость конверсии метанола от температуры в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Ni-ВУ/ДВУ.

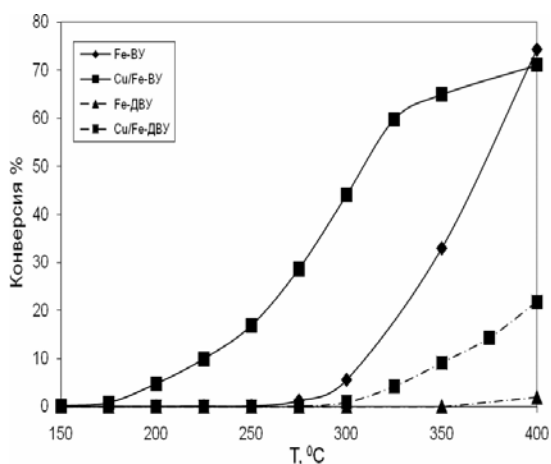


Рис. 13. Зависимость конверсии метанола в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Fe-ВУ/ДВУ от температуры.

Для образцов катализаторов на основе Co и Ni (рис. 11, 12 соответственно) конверсия метанола снижается в ряду: Cu/ВУ > Cu/ДВУ > ВУ. Для Fe-содержащих образцов (рис. 13) наблюдается другая закономерность.

Наименьшую активность в процессе превращения метанола показывает медьсодержащий образец на основе деметаллизированного волокна Cu/Fe-ДВУ, а наибольшую – биметаллическая система Cu/Fe-ВУ. Активность образца Fe-ВУ значительно выше активности образца Cu/Fe-ДВУ, следовательно, большое содержание железа в образце Cu/Fe-ВУ оказывает большее воздействие на процесс пре-

вращения метанола, чем нанесенная медь. Таким образом, медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

В присутствии образцов Cu/Co-ВУ, Cu/Fe-ВУ при температурах менее 350°C происходит образование незначительного количества метилформиата, зависимость концентрации от температуры которого проходит через максимум при температурах 200°C (0.08% мольн.) и 225°C (1.86% мольн.) соответственно. Во всем интервале температур для образцов Cu/Co-ВУ, Cu/Fe-ВУ происходит образование водорода и монооксида углерода в соотношении, близком к 2:1.

В присутствии образца Cu/Ni-ВУ происходит одновременно образование МФ и ДМЭ (табл. 9).

В присутствии изучаемых образцов происходит образование метилформиата, содержание которого в продуктах при повышении температуры сначала растет, а затем падает из-за его дальнейшего разложения. Вследствие этого и за счет ускорения реакций газообразования, в случае Cu/Ni-ВУ селективность по метилформиату снижается с увеличением температуры (рис. 14-16).

В присутствии медьсодержащих образцов по мере увеличения температуры от 150°C рост селективности по ДМЭ сменяется кратковременным падением в диапазоне 200-225°C из-за начала протекания реакции разложения метанола на синтез-газ. При дальнейшем

увеличении температуры возобновляется рост значений селективности по ДМЭ. Максимум значений селективности в присутствии медьсодержащих образцов составляет: для Cu/Ni-ВУ – 37% при 250-275°C, для Cu/Ni-ДВУ – 33% при 275-300°C. Падение селективности по ДМЭ при дальнейшем повышении

температуры является следствием нарастания доли реакций образования синтез-газа, с дальнейшим превращением СО при замедлении реакции дегидратации.

Наибольший выход ДМЭ наблюдается в присутствии Ni-ДВУ при 400°C и достигает 53% при селективности 67%.

Таблица 9. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализаторов 5% Cu/Ni-ВУ при разных температурах.

T, °C	CH <sub>3</sub> OH	МФ	ДМЭ	Вода	H <sub>2</sub>	СО	СО <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
<i>5% Cu/Co-ВУ</i>								
200	96,15	0,08	-	0,25	2,42	1,10	следы	-
225	91,94	0,06	-	0,24	5,25	2,51	следы	-
250	88,23	0,04	-	0,22	7,78	3,73	следы	следы
275	79,17	0,03	-	0,24	13,67	6,86	следы	0,03
300	66,10	0,02	-	0,40	22,44	10,99	следы	0,05
350	26,19	-	-	0,58	48,60	24,31	0,04	0,28
400	16,08	-	-	0,80	54,80	27,91	0,06	0,35
<i>5% Cu/Ni-ВУ</i>								
200	87,36	0,22	0,24	0,96	7,87	3,05	0,30	-
225	71,81	0,07	0,47	3,06	16,74	7,06	0,79	-
250	35,97	0,01	8,66	8,37	31,18	14,60	1,16	0,05
275	11,12	-	11,55	12,32	43,16	20,66	0,97	0,22
300	2,06	-	7,82	12,28	51,42	24,80	0,96	0,66
350	-	-	2,11	1,92	62,75	30,41	2,39	0,42
400	-	-	-	-	59,05	25,75	6,83	8,37
<i>5% Cu/Fe-ВУ</i>								
200	90,78	1,63	-	0,25	6,46	0,22	0,66	-
225	78,25	1,86	-	0,21	15,39	3,33	0,92	0,04
250	63,84	0,95	-	0,18	24,60	9,09	1,20	0,14
275	46,93	0,13	-	0,12	34,99	15,45	2,06	0,32
300	31,31	0,01	-	0,25	44,63	20,88	2,42	0,50
350	17,50	-	-	0,65	53,49	23,91	3,55	0,90
400	13,44	-	-	1,93	54,93	21,20	6,73	1,77

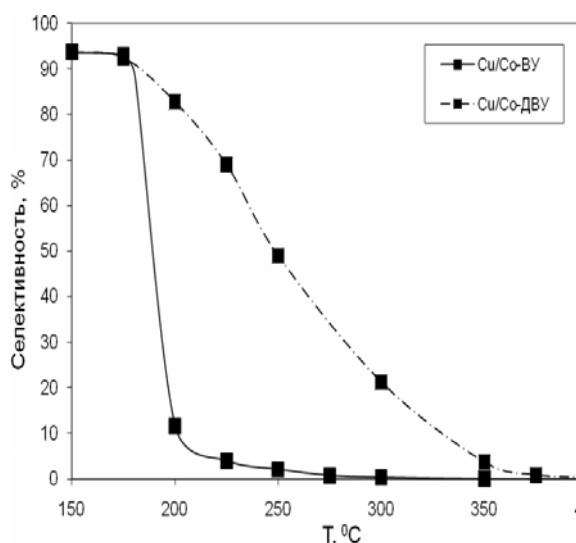


Рис. 14. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе Co-ВУ/ДВУ.

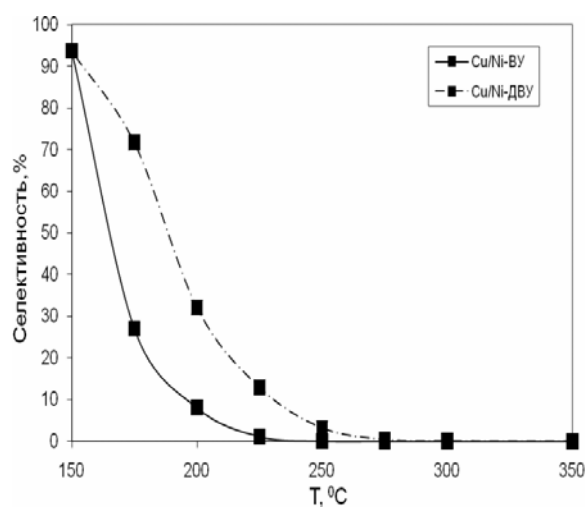


Рис. 15. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе Ni-ВУ/ДВУ.

Проведенное сравнительное исследование каталитических свойств углеродных нановолокон, синтезированных в присутствии различных металлов, в процессе превращения метилового спирта показало, что частица металла-катализатора, применявшегося для синтеза углеродного нановолокна, активно участвует во взаимодействии с метанолом.

Проведено исследование медьсодержащих систем на основе углеродных нановолокон. Показано, что медь и кобальт способствуют протеканию реакции разложения метанола на синтез-газ. Медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

Выявлено, что в интервале температур 150-350°C углеродная составляющая нановолокна (деметаллизированные образцы) каталитически инертна по отношению к процессу.

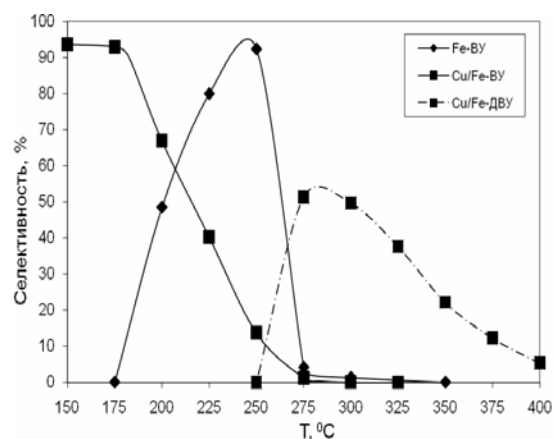


Рис. 16. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии катализаторов на основе Fe-BY/ДВУ.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Буянов, Р. А. Катализ и катализаторы / Р. А. Буянов // *Фундаментальные исследования института катализа им. Г. К. Борескова*. – Новосибирск, 1998. – 168 с.
2. Семиколонов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «Палладий на угле» / В. А. Семиколонов // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61, № 2. – С. 320–332.
3. Старчевский, М. К. Метилформиат: Методы получения // М. К. Старчевский, О. Ю. Паздерский, И. И. Моисеев // *Химическая промышленность*. – 1991. – № 7. – С. 387–392.
4. Ройтер, В. А. Каталитические свойства веществ. Справочник под ред. АН УССР / В. А. Ройтер. – Киев : Наукова думка, 1968. – 1464 с.
5. Пешнев, Б. В. Технология получения высокоадсорбционных материалов на основе углеродных нановолокон: диссертация ... доктора технических наук : 02.00.13 / Москва, 2007. – 288 с.: ил. РГБ ОД, 71 07-5/541
6. Chládek, P. Catalytic separation of pure hydrogen from synthesis gas by an ethanol dehydrogenation / In: *Acetaldehyde Hydrogenation Loop* / P. Chládek. – Waterloo, Ontario, Canada, 2007. – 118 p.
7. Sodesawa, T. Effect of support on dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu – containing catalysts prepared by ion exchange / T. Sodesawa // *React. Kinet.Catal.Lett.* – 1986. – Vol. 32, № 1. – P. 63–69.