

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 628.33: 54.07+66.02; 661.727.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ С РЕАКЦИЕЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой; А.М. Илолов, аспирант;

*Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, Н.А. Французова, ассистент,

*А.С. Попов, младший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н.

Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

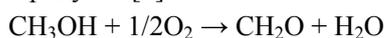
Проведен теоретический анализ возможности сопряжения с реакцией обычного дегидрирования метанола в формальдегид различных реакций, инициирующих протекание целевого процесса. Показано преимущество перекиси водорода перед индукторами органического происхождения. При применении перекиси водорода стационарный режим реакции устанавливается практически мгновенно. Установлено, что инициированный процесс сводится к одновременному протеканию индуктирующей и целевой реакций с высокой селективностью по формальдегиду.

Theoretical analysis of the possibility of conjugating the reaction of formaldehyde formation via dehydrogenation of methanol with other initiating reactions is conducted; and advantages of using hydrogen peroxide vs. organic inductors are discussed. When hydrogen peroxide is used, the reaction reaches stationary condition almost immediately. It is demonstrated that the induction and the targeted reaction proceed with high selectivity towards formaldehyde.

Ключевые слова: дегидрирование, метанол, формальдегид, термодинамический анализ, кинетический анализ, реакции сопряжение.

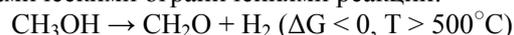
Key words: dehydrogenation, methanol, formaldehyde, thermodynamic analysis, kinetic analysis, interface reactions.

Формальдегид является ценным сырьем для получения основных мономеров синтетического каучука, полимеров и многих готовых продуктов бытовой химии. Основным сырьевым источником, половина ресурсов которого (20 млн. тонн в год) идет на получение формальдегида, является метанол. Недостатком существующего промышленного способа получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола является образование большого количества стехиометрической воды, непродуцирующей образующейся в качестве побочного продукта [1]:

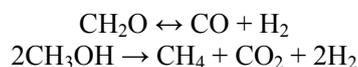


Переход к неокислительному процессу, несмотря на известные преимущества, главным из которых является получение, наряду с формальдегидом, водорода – ключевого элемента топливной энергетики, сопряжен с большими энергозатратами в связи с термо-

динамическими ограничениями реакции:



Кроме того, побочной реакцией при неокислительном дегидрировании метанола являются деструктивные превращения, имеющие место при повышенных температурах (900-1000°C):



В этой связи представляется целесообразным изыскать сопряженные процессы, индуктирующие образование формальдегида при пониженных температурах и более высокой селективности процесса.

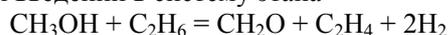
Реакция $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ термодинамически возможна, начиная с 527°C.

Как видно из табл. 1, в зависимости от природы потенциального индуктора, инициирующего процесс, сдвиг равновесия сильно различается.

Таблица 1. Термодинамический анализ возможности химического сопряжения с реакцией дегидрирования метанола в формальдегид [2, 3].

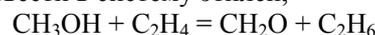
Инициатор сопряжения	T, °C	ΔH, Дж	ΔG, Дж	ΔS, Дж/К	ΔC _p , Дж/К
-	527	92229.5	-9222.1	126.815	5.83
C ₂ H ₆	627	257369.5	-6632.0	293.335	70.56
C ₂ H ₄	25	-14351.0	-44887.7	102.421	-36.45
H ₂ O ₂	25	-261559.8	-298061.7	122.428	15.24

При введении в систему этана



реакция термодинамически вероятна, начиная с 627°C, т.е. температурное ограничение повышается на 100°C с точки зрения термодинамики.

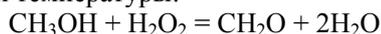
Если ввести в систему этилен,



то, начиная уже с комнатной температуры, реакция не имеет термодинамических ограничений:

При введении перекиси водорода в систему,

так же как и в случае этилена, термодинамические ограничения отсутствуют, начиная с комнатной температуры:



При этом, в случае применения перекиси водорода технологический эффект прогнозируется по всем параметрам наиболее высокий (сравните экзотермический эффект, изменение энергии Гиббса).

Полученные данные подтверждены экспериментально при осуществлении реакции на катализаторе К-1, модифицированном оксидом цинка (Zn-К-1), в температурной области 600-

Таблица 2. Влияние химического сопряжения при разных температурах (катализатор Zn-К-1, время контакта 1.4 с, загрузка катализатора 2 см³, мольное отношение на входе метанол – азот 1 : 1).

Инициатор или индуктор	700°C		780°C		850°C	
	X, %	S, %	X, %	S, %	X, %	S, %
-	1.0	90.2	5.1	78.3	15.4	65.0
C ₂ H ₆	1.5	93.2	6.3	84.0	7.5	69.3
C ₂ H ₄	2.2	92.5	8.1	82.0	15.7	71.6
H ₂ O ₂	3.0	100.0	18.0	96.0	50.3	80.0
H ₂ O	-	-	7.2	85.4	14.2	78.2

X – конверсия метанола; S – селективность по формальдегиду

Начиная с 900°C вклад деструктивных превращений формальдегида усиливается. При 950-1000°C селективность по сумме оксидов углерода с метаном достигает 50%. При этом в случае использования в качестве инициатора перекиси водорода в смеси оксидов углерода доминирует диоксид. Выход метана во всех экспериментах при повышенных температурах был практически эквивалентен количеству CO₂. Степень зауглероживания поверхности Zn-К-1 катализатора при отсутствии инициатора, а также применения этана, этилена, в меньшей мере воды, оказалась высокой. В опыте без применения инициаторов на катализаторе Zn-К-1 при температурах 700 и 780°C наблюдалось замедленное установление стационарного режима реакции, выраженное колебанием в первые 30 мин концентрации водорода в контактном газе в пределах ±20-25% отн.

На рис. 1 приведена кривая выхода водорода при температуре 780°C в отсутствие инициаторов. Начиная с 850°C конверсия достигала среднего уровня в течение первых 5 мин, а с применением перекиси водорода стационарный режим устанавливался практически мгновенно.

Таким образом, судя по полученным дан-

ными, реакцию на катализаторе Zn-К-1 следует вести в температурном интервале 800-850°C в присутствии перекиси водорода. Однако время реакционного цикла между стадиями регенерации на катализаторе К-1, модифицированном цинком, при котором имеет место псевдостационарная область протекания реакции, сокращается примерно на 10 мин, несмотря на некоторое возрастание селективности. Различия в селективности, по сравнению с ранее полученными данными на катализаторе К-1 [4], связано с различием химического состава катализаторов и режимными условиями осуществления процесса.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

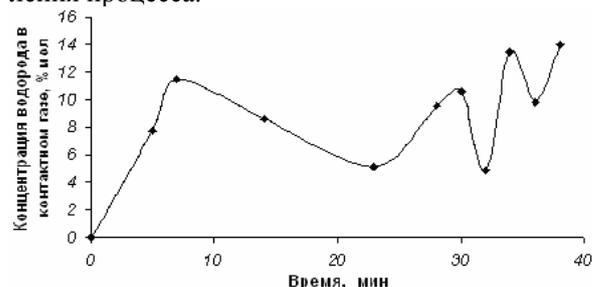


Рис. 1. Установление стационарного режима в ходе неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид при 780°C в отсутствие инициатора (H₂O₂).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Усачев, Н. Я. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид / Н. Я. Усачев, И. М. Круковский, С. А. Канаев // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – С. 411.
2. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
3. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер. – М.: ГХИ, 1957. – 608 с. [Walker J.F. Formaldehyde. – ACS Monograph Series. New York, 1953 (in English)].
4. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода / В. Ф. Третьяков, А. М. Илолов, Н. А. Французова, Р. М. Талышинский // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 4. – С. 60–70.