



УДК 661.7

ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА

THE OPTIMISATION OF A CATALYTIC SYSTEM FOR A ONE-STEP SYNTHESIS OF FORMALDEHYDE

Соколова Ольга Андреевна

кандидат химических наук,
доцент кафедры «химия, физика и математика»,
Московский государственный университет технологий
и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)
otimon.ru@mail.ru

Павлов Андрей Николаевич

старший преподаватель кафедры
«Химия, физика и математика»,
Московский государственный университет технологий
и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)

Соколов Игорь Владимирович

кандидат технических наук,
Московский государственный университет технологий
и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)

Аннотация. Рассмотрены варианты каталитических систем мягкого окисления метана и предложен комплексный подход, обеспечивающий высокую конверсию метана: с помощью подбора высокоселективного катализатора и использования точно-циркуляционной системы.

Ключевые слова: мягкое окисление метана, проточно-циркуляционная система, высокая конверсия.

Sokolova Olga Andreevna

Ph.D., associate professor of chemistry,
physics and mathematics dept.,
K.G. Razumovsky Moscow State University
of technologies and management
(the First Cossack University)
otimon.ru@mail.ru

Pavlov Andrey Nikolaevich

lecturer of chemistry, physics
and mathematics dept.,
K.G. Razumovsky Moscow State University
of technologies and management
(the First Cossack University)

Sokolov Igor Vladimirovich

Ph.D.,
K.G. Razumovsky Moscow State University
of technologies and management
(the First Cossack University)

Annotation. Variants of catalytic systems for mild oxidation of methane are considered and a complex approach providing high methane conversion is proposed: by selecting a highly selective catalyst and using a flow-circulating system.

Keywords: mild oxidation of methane, flow-circulation system, high conversion.

Добыча горючих ископаемых сегодня является одной из наиболее развитых отраслей промышленности РФ. Природный и попутный газы, нефть, каустобиолиты используются в первичном и вторичном секторах экономики РФ. При этом важной задачей является увеличение доли сырьевого использования полезных ископаемых по сравнению с топливной, поскольку именно этот показатель характеризует развитость и продуктивность экономики страны. Так, актуальными, например, являются вопросы газификации угля с целью получения синтез-газа [1], используемого в производствах органического синтеза, использования природного и попутного газов в качестве сырья для химической промышленности.

Главным компонентом природного газа является метан (70–98 % в зависимости от месторождения). Этот углеводород, кроме того, входит в состав попутного нефтяного газа (составляет примерно 60 % газа первой ступени сепарации). В настоящее время природный газ в России применяется в основном в энергетике (20–25 %) и в бытовом секторе (около 40 %), а попутный нефтяной газ – сжигается. В условиях сокращения объемов добычи нефти, которая на сегодняшний день является главным источником углеводородов для промышленности тяжелого органического синтеза, и ухудшении экологической ситуации остро встает вопрос развития современных технологий переработки метана в ценные для химической промышленности продукты. Одним из таких продуктов является формальдегид, поскольку находит широкое применение в полимерной промышленности: при производстве фенопластов и смол, являющихся важным компонентом строительных конструкционных материалов (фанера, ДВП), лакокрасочных и теплоизоляционных изделий. В настоящее время формальдегид получают в результате сложного многостадийного процесса через синтез-газ и метанол (при этом расходуется порядка 20 % мирового производства метанола).

Создание селективного и достаточно стабильного во времени катализатора позволит заменить данный процесс одностадийным. Анализ современного состояния проблемы дает основание полагать, что возможность создания активных катализаторов с высокой селективностью далеко не исчерпана. Данную задачу можно решить как путем создания новых каталитических систем или модифицированием существующих [2], так и оптимизацией условий проведения реакции парциального окисления.



Нами предложен комплексный подход в решении данной проблемы. На первом этапе созданы каталитические системы на основе фосфатов железа, которые проявляют высокую селективность, но низкую активность. Повысить активность образцов удалось путем обработки образцов золотохлористоводородной кислотой. В таблице 1 показана зависимость выхода и селективности по формальдегиду в зависимости от содержания активного компонента.

Таблица 1 – Зависимость выхода и селективности по формальдегиду от содержания активного компонента

Содержание активного компонента в системах Au/FePO ₄ , %	0,01	0,05	0,075	0,10	0,50	1,00	2,0
Выход формальдегида, %	4,2	5,1	5,2	5,2	3,5	3,0	2,4
Селективность по формальдегиду, %	94,3	95,3	98,3	97,9	94,5	92,7	88,6

Наиболее активным и селективным оказались образцы, содержащие 0,05–0,1 % Au/FePO₄.

Фосфат железа сочетает в себе окислительно-восстановительную и кислотную функции и является селективным катализатором окисления метана. При обработке фосфата золотохлористоводородной кислотой, она взаимодействует с поверхностными ОН-группами, в результате чего ионы золота закрепляются на носителе в виде гидроксокомплексов Au (III). При прокаливании образца в условиях реакции эти комплексы могут взаимодействовать между собой с отщеплением молекул воды и понижением координационного числа окружения ионов золота. Благодаря плотному расположению на поверхности носителя, координационно-ненасыщенные комплексы золота могут объединяться в полиядерные ассоциаты путем образования связи Au–O–Au. При дальнейшем нагревании таких ассоциатов возможно их разложение с образованием наночастиц металлического золота. Однако значительная часть ассоциатов остается в невосстановленном состоянии. Исследование образцов методом РФЭС до и после катализа показывает изменение состояния золота после взаимодействия с реакционной средой – следствие неизбежной адаптации катализатора к реакционной среде. В спектре образца после катализа проявляется дополнительная линия в области более низких энергий связи (табл. 2), что, очевидно, обусловлено появлением Au⁺, Au⁰ или образованием кластерных структур.

Таблица 2 – Энергия связи (E_{св.}, эВ) 4f_{5/2} и 4f_{7/2} электронов золота в 0,1 % Au/FePO₄ до и после катализа (по данным РФЭС)

Образец	Энергия связи (эВ)			
	До катализа		После катализа	
	4f _{5/2}	4f _{7/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}
0,1 % Au/FePO ₄	87,5	83,5	87,8	83,7 84,0

Таким образом, можно предположить, что высокая активность и селективность катализатора Au/FePO₄ обусловлено наряду с частицами металлического золота существованием на поверхности носителя кластеров золота с мостиковым кислородом, т.е. центров фиксации золота в разных окислительных состояниях. Это существенно, так как реакция окисления связана с электронными переходами.

Достоинством золотосодержащих катализаторов является отсутствие в продуктах окисления одного из основных каталитических ядов – СО.

На втором этапе нашей работы были подобраны оптимальные условия проведения реакции парциального окисления метана в формальдегид для каталитических систем вида Au/FePO₄. Малое время контакта (от 10⁻⁵ до 10⁻¹ с) позволяет обеспечить более высокую селективность по формальдегиду, минуя реакции глубокого окисления. Поэтому нами было проведено моделирование прямого окисления метана в формальдегид при атмосферном давлении и времени контакта 2·10⁻⁴ с в температурном интервале от 673 до 1173 К. Результат сопоставлен с экспериментальными данными, полученными в пустом реакторе и на катализаторах 0,05–0,1 % Au/FePO₄ [3]. На основании моделирования была выбрана оптимальная температура (923 К), которая позволяет при заданных условиях (V_{об.} = 7400 час⁻¹, [CH₄] : [O₂] = 1 : 1, τ = 2·10⁻⁴ с) проводить парциальное окисление метана с высоким выходом целевого продукта (5,1–5,2 %) при селективности 95,3–98,3 % (рис. 1).

Поскольку полученные высокоселективные катализаторы обеспечивали недостаточно высокую конверсию метана, то третий этап нашей работы посвящен математическому моделированию процесса парциального окисления метана.

Первый способ, который позволяет повысить активность катализатора – применение каскадной системы (состоящей из конечного числа последовательно соединенных реакторов, между которыми находятся ловушки для формальдегида) [4]. Моделирование проведено для каталитических систем 0,05–0–1 % Au/FePO₄. В рамках данной модели показано, что для обеспечения конверсии метана 99,2 % необходимо и достаточно 6–7 реакторов.

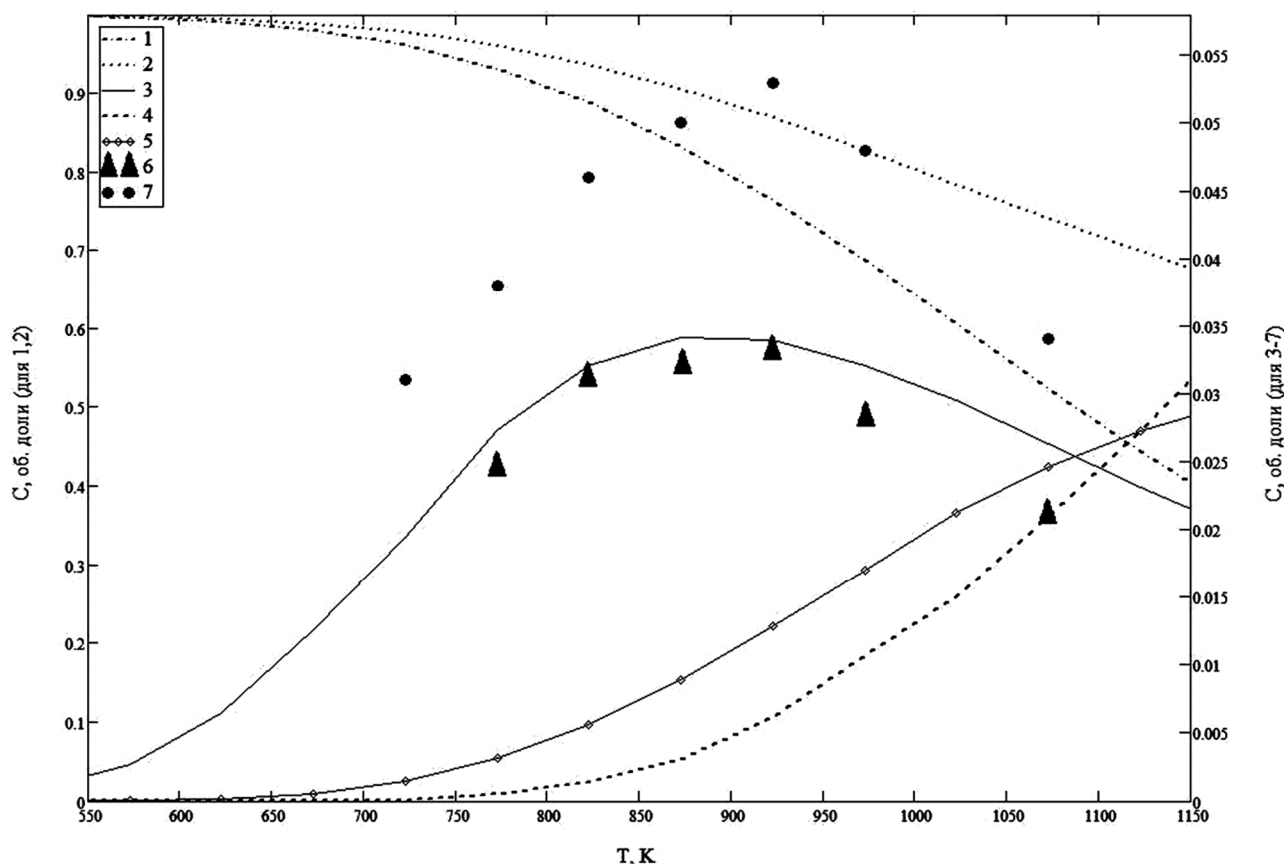


Рисунок 1 – Зависимость концентраций компонентов системы от температуры: теоретические кривые: 1 – $[CH_4]$, 2 – $[O_2]$, 3 – $10 \cdot [CH_2O]$, 4 – $10 \cdot [CO]$, 5 – $10^3 \cdot [CO_2]$; экспериментальные данные: 6 – $10 \cdot [CH_2O]$ при окислении метана в пустом реакторе, 7 – $10 \cdot [CH_2O]$ при окислении на 0,1 % Au/FePO₄

Второй способ – это использование проточно-циркуляционной системы (ПЦС), применение которой дает возможность достичь близкой к 100 % конверсии метана за счет многократной циркуляции реагентов. Составлена программа для расчета количества циклов при проведении реакции на высокоселективных катализаторах 0,05–0,1 % Au/FePO₄. В таких системах необходимо учитывать стабильность катализатора во времени. Нами для оценки устойчивости каталитических систем к воздействию реакционной среды введена величина – фактор «инфляции» ($F_{инф}$), чем он ниже фактор инфляции, тем устойчивее катализатор [5]. Математическое моделирование проведено для высокоселективных (95,3–98,3 %) и стабильных ($F_{инф} = 1,5 \div 2,4$) катализаторов с целью определения количества циклов, необходимых для наиболее полного окисления метана (табл. 3).

Таблица 3 – Сравнительная активность катализаторов окисления метана в формальдегид в проточной (ПС) и проточно-циркуляционной системах (ПЦС)

Состав	Селективность (CH ₂ O), %	F _{инф} , %	Конверсия CH ₄ , %		Число циклов в ПЦС
			ПС	ПЦС	
0,05 % Au/FePO ₄	95,3	2,4	1,89	97	257
0,075 % Au/FePO ₄	98,3	1,6	3,09	98	196
0,1 % Au/FePO ₄	97,9	1,5	2,86	97	204

Таким образом, каталитические системы 0,05–0,1 % Au/FePO₄ являются высокоселективными (~98 %) катализаторами окисления природного газа в формальдегид. Осуществлено моделирование процесса окисления природного газа на катализаторах 0,05–0,1 % Au/FePO₄ в условиях каскадной системы, что позволяют при практически полной конверсии метана с 99 %-й селективностью получить желаемый целевой продукт. Предложена модель процесса окисления в ПЦС, которая обеспечивает высокую конверсию метана (97–98 %) на наших образцах примерно за 200 циклов (в зависимости от образца).

**Литература:**

1. Термодинамика газификации органической массы бурого угля при различных составах окислителя / Т.А. Яркова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2017. – № 1. – С. 30–35.
2. Гришина М.А., Мардашев Ю.С., Горячева В.Н. Каталитические системы на основе металлических катализаторов в реакции окисления метана // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 6.
3. Тимонова О.А. (Соколова О.А.), Мардашев Ю.С. Инверсия селективности окисления метана под влиянием носителя // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – Вып. 12. – С. 2069.
4. Повышение эффективности процесса мягкого каталитического окисления метана / О.А. Тимонова (О.А. Соколова) [и др.] // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 322–323.
5. Тимонова О.А. (Соколова О.А.), Иванников Д.И., Мардашев Ю.С. Учет фактора «инфляции» при проведении процесса окисления метана в проточной циркуляционной системе // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 116–117.

References:

1. Thermodynamics of gasification of the organic mass of brown coal with different compositions of the oxidizer / T.A. Yarkova [etc.] // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2017. – № 1. – С. 30–35.
2. Grishina M.A., Mardashev Yu.S., Goryacheva V.N. Catalytic systems based on metal catalysts in the oxidation of methane // Engineering journal: science and innovation. – 2013. – Vol. 6.
3. Timonova O.A. (Sokolova O.A.), Mardashev Y.S. Inversion of selectivity of methane oxidation under the influence of the media // Journal of General chemistry. – 2007. – Vol. 77. – Iss. 12. – P. 2069.
4. Improving the efficiency of the process of mild catalytic oxidation of methane / A.O. Timonova (O.A. Sokolova) [etc.] // Petrochemistry. – 2008. – Vol. 48. – № 4. – С. 322–323.
5. Timonova O.A. (Sokolova O.A.), Ivannikov D.I., Mardashev Yu.S. Taking into account the factor of «inflation» during the process of methane oxidation in the flow circulation system. News universities // Chemistry and chemical technology. – 2009. – Vol. 52. – Iss. 4. – P. 116–117.