

УДК 542.943.7:547.261

Вопросы глубокого каталитического окисления метанола в водных средах

М. В. БРЕНЧУГИНА¹, А. С. БУЙНОВСКИЙ¹, А. С. КНЯЗЕВ²

¹Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета МИФИ (СТИ НИЯУ МИФИ),
проспект Коммунистический, 65, Северск, Томская обл. 636036 (Россия)

E-mail: bmv@vtomske.ru

²Томский государственный университет,
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 22.04.11; после доработки 28.09.11)

Аннотация

Рассмотрен процесс глубокого окисления метанола в водных растворах с содержанием метанола не более 2.0 мас. % в интервале температур 250–450 °С. Эксперименты проводились на промышленных катализаторах на основе оксида алюминия с активными компонентами: платиной, оксидами меди, хрома, железа и магния. Минимальная концентрация метанола после окисления (≤ 3 мг/дм³) достигается для катализатора CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃. Скорее всего, окисление метанола на катализаторах данного типа протекает по механизму Марса – ван Кривелена, в котором активной формой кислорода, ответственной за глубокое окисление, служит решеточный кислород катализатора. Получены ТПД-спектры кислорода, метанола, воды, метанола и воды при их совместном присутствии в интервале температур 100–950 °С.

Ключевые слова: катализ, глубокое окисление, метанол, вода, газоконденсатные месторождения

ВВЕДЕНИЕ

При изучении вопросов окисления метанола в промышленные продукты глубокое окисление зачастую рассматривается как побочный и нежелательный процесс [1]. В литературе практически отсутствуют данные по глубокому окислению в воде метилового спирта.

Между тем существует ряд промышленных процессов, в которых образующийся или присутствующий метанол и продукты его парциального окисления являются загрязнителями. В частности, после стадии регенерации водометанольных растворов (ВМР) на газоконденсатных месторождениях (ГКМ) остаточное содержание метанола в сбросных растворах составляет 1.5–2 мас. %. В этой связи требуется снизить остаточную концентрацию метанола в сбросном растворе до уровня ПДК (3 мг/дм³).

Один из наиболее эффективных деструктивных методов, рекомендуемых для этой цели, – глубокое каталитическое окисление органических загрязнителей, в частности метанола. Данный процесс хорошо изучен в катализе. Однако вопросы, связанные с эффективностью глубокого окисления метанола с его содержанием в водном растворе не более 2 мас. % и с ролью воды в данном процессе, до сих пор остаются открытыми.

Влияние воды на кинетику окисления метанола на серебряных катализаторах исследовано в работе [2]. Показано, что вода способна вступать во взаимодействие с катализатором, окисляя серебро образующимся при ее разложении кислородом, и оказывает существенное влияние на образование формальдегида на поверхности катализатора, блокируя синтез муравьиной кислоты в объеме над поверхностью. Установлено, что с по-

вышением содержания воды до 50 мас. % в смеси спиртов метанол/этанол выход формальдегида достигает 93,8 мас. %. Продукты реакции окисления в диапазоне температур 520–620 °С представлены только СО, СО₂, водородом и следами муравьиной кислоты.

Согласно данным [3], вода способствует снижению скорости протекания лимитирующей стадии процесса – окисления прочноадсорбированных формиатных структур. Кроме того, вода способствует обрыву гомогенно протекающих стадий окисления формальдегида в муравьиную кислоту, которая считается продуктом гомогенных реакций над поверхностью катализатора. Этим объясняется ее отсутствие в продуктах реакции. Но появление промежуточных продуктов в реакции окисления метанола зависит не только от содержания воды, но и от количества и вида кислорода, участвующего в реакции окисления метанола, типа активных центров катализатора и условий процесса.

Известны два принципиально различных пути превращения метанола на катализаторах. Первый – окисление метанола, протекающее через образование формальдегида и муравьиной кислоты, второй – его дегидратация, сопровождающаяся образованием диметилового эфира, метилаля, ацетальдегида [1].

Согласно вышеизложенному, а также данным работы [4], исследуемые нами каталитические системы с оксидами хрома и магния обладают высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к полному окислению метанола. Аналогичным образом ведут себя и медные катализаторы. В этих случаях окисление метанола протекает по первому пути – через образование формальдегида [3]. Второй путь характерен для оксида алюминия – катализатора дегидратации метанола до диметилового эфира [5].

Следовательно, каталитическое окисление метанола в присутствии воды может протекать по механизму Марса – ван Кревелена, который основан на взаимодействии прочно связанного кислорода (по-видимому, решеточного) с катализатором. Процесс протекает при переменном окислении и восстановлении катализатора; взаимодействие реагентов с катализатором осуществляется по стадийно [6].

В работе [4] также указывается, что глубокое окисление органических веществ при высоких температурах происходит за счет активного решеточного кислорода.

Благодаря отсутствию углерод-углеродной связи в молекуле метанола, последний обладает самой высокой реакционной способностью в гомологическом ряду первичных алифатических спиртов [3, 7]. В случае присутствия воды, покрывающей поверхность катализатора, разложение промежуточных продуктов, образующихся при окислении адсорбированного метанола, при высоких температурах протекает достаточно быстро даже в отсутствие кислорода газовой фазы [4]. По-видимому, в этих случаях сама вода служит поставщиком кислорода, который, встраиваясь в решетку катализатора, впоследствии принимает участие в окислении [4]. Однако до сих пор остаются невыясненными вопросы, связанные с возможностью глубокого каталитического окисления метанола в системах с содержанием воды более 90 мас. % и выбором каталитических систем, способных эффективно работать в этих условиях.

Анализ приведенных в литературе экспериментальных данных [1, 3, 7] показывает, что в качестве каталитических систем для глубокого окисления органических веществ (в том числе, метанола) наиболее активно используются различные варианты медно-хромовых, кобальтохромовых и железохромовых катализаторов, а также хромиты Mn, Ni, Zn, Mg и их тройные смеси. Как правило, системы металлов или их оксидов наносят на огнеупорные носители типа Al₂O₃, ZrO₂, алюмосиликаты, оксид кремния. Такие катализаторы обладают более высокой термостойкостью, долговечностью и механической прочностью по сравнению с металлическими катализаторами. Носитель Al₂O₃ (γ-фаза) отличается еще и тем, что принимает непосредственное участие в катализе, предоставляя кислотные центры. Однако применение рассматриваемых каталитических систем в водной системе (1,5–2 мас. % спирта и 98 мас. % воды) может быть ограничено или вовсе невозможно из-за резкого снижения скорости окисления метанола.

Цель настоящей работы – исследование процесса глубокого каталитического окисле-

ния метанола на нанесенных оксидных катализаторах в водных растворах с содержанием метанола не более 2 мас. %. Для достижения этой цели необходимо было подобрать катализатор глубокого и селективного окисления метанола в водной среде, найти оптимальные условия его эффективной работы, рассмотреть поведение кислорода, воды и метанола на поверхности катализатора при их совместном присутствии.

При реализации данной технологии нужно учитывать энергетические затраты для эффективного окисления метанола. На ГКМ смеси с такой низкой его концентрацией, как правило, отправляют в систему факельного сжигания, куда также направляются горючие отходы предприятия, обеспечивающие в данном случае необходимое тепло.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса глубокого окисления метанола в водных растворах выбраны образцы промышленных катализаторов (табл. 1), полученные в ИК СО РАН (Новосибирск).

Эксперименты проводили на установке с неподвижным слоем катализатора. Исходный водный раствор с содержанием метанола 1.5 мас. % (15.0 г/дм³) и воздух (носитель и источник кислорода) направляли через испаритель, нагретый до температуры 250 °С, в каталитический реактор. Расход по жидкости составлял 40 см³/ч, продолжительность контакта смеси со слоем катализатора в зависимости от цели эксперимента варьировала от 0.49 до 2.38 с, температура процесса – от 250 до 450 °С с шагом в 50 °С. На выходе из реактора парообразную смесь охлаждали и разделяли на две фазы – жидкую и газообразную, которые подвергали газохроматографическому анализу. Анализ продуктов реакции

проводили на газовых хроматографах “Кристалл-2000 М” и “Кристалл-5000 М”, с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности, с колонками с сорбентом Porapak-Q для регистрации органических соединений и с сорбентом NaX для регистрации неорганических соединений.

Для понимания поведения кислорода, воды и метанола на поверхности катализаторов исследован процесс реокисления медно-хромового (исходного и рабочего образцов) катализатора, выбранного для промышленной реализации процесса. В качестве метода исследования выбрано термопрограммируемое окисление (ТПО) в хроматографическом режиме на анализаторе хемосорбции Chemisorb 2750. По характеру термодесорбционных спектров изучалось состояние кислорода на поверхности катализаторов.

Перед проведением термосорбционных измерений навеску образца (1 г) помещали в U-образный кварцевый реактор, который закрепляли и помещали в безградиентную печь. Поверхность образца предварительно обрабатывали в токе гелия тепловым нагревом до 600 °С со скоростью 10 °С/мин. Температуру образца и состав отходящих газов постоянно контролировали. Далее проводили адсорбцию кислорода на поверхность катализатора при остывании в токе O₂ (5 об. %)/He в интервале температур от 500 до 25 °С со скоростью 10 °С/мин. Десорбцию кислорода регистрировали детектором по теплопроводности прибора. Наличие перед детектором ловушки, охлаждаемой замороженным изопропиловым спиртом, исключало попадание воды в детектор.

Термодесорбцию воды и метанола, а также кислорода, воды и метанола исследовали при их совместном присутствии с помощью автоматизированной термодесорбционной установки ТПД. Спектры ТПД регистрировали на квадрупольном спектрометре QMS-300.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исследуемых катализаторов (носитель γ -Al₂O₃ (80 %) и α -Al₂O₃ (20 %))

Показатели	Активные компоненты				
	FeO	CuO/Cr ₂ O ₃ /MgO	MgO/Cr ₂ O ₃	CuO/Cr ₂ O ₃	Pt
Массовая доля, %	≤5.5	13–67–7.7	3.0–12.0	5.0–11.3	≤1
Удельная поверхность, м ² /г	150	127	135	123	87
Насыпная плотность, г/см ³	1.09	1.09	1.14	1.10	0.65

ТАБЛИЦА 2

Показатели активности катализаторов (по CH_3OH) в реакции глубокого окисления метанола

Температура, °С	Концентрация CH_3OH после реактора в водной фазе, мг/дм ³				
	Активные компоненты				
	FeO	CuO/Cr ₂ O ₃ /MgO	MgO/Cr ₂ O ₃	CuO/Cr ₂ O ₃	Pt
300	6249±249.9	3921±156.8	1991±79.6	1043±41.7	44±6.6
350	2136±85.4	869±78.2	1608±64.3	527±47.3	30±4.5
400	65±7.1	277±24.9	232±20.8	216±19.4	19±2.9
450	5±1.1	≤3±0.7	≤3±0.7	≤3±0.7	9±2.1

Методика проводимых экспериментов аналогична приведенной выше. Отличие заключается в том, что адсорбцию проводили при 80 °С, процесс десорбции – в интервале температур от 80 до 500 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний катализаторов в реакции глубокого окисления метанола в водных растворах представлены в табл. 2. Видно, что при температурах ≥ 300 °С метанол в газовой фазе не обнаружен. Формальдегид, муравьиная кислота, диметилвый эфир отсутствуют во всем интервале исследуемых температур, как в жидкой, так и в газовой фазах.

Из данных табл. 2 следует, что максимальная конверсия метанола достигается при использовании систем CuO/Cr₂O₃/MgO/Al₂O₃, Cr₂O₃/MgO/Al₂O₃, CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃ при 400–450 °С. Практически полное окисление метанола в воде происходит при 450 °С (его концентрация снижается до уровня ПДК). При этом платиновый катализатор, который эффективно работает во всем температурном диапазоне, нельзя использовать в процессе окисления метанола в водных смесях ввиду превышения ПДК по метанолу. Образцы FeO/Al₂O₃, несмотря на высокую активность в начале экспериментов, прекращали работать после 20–30 ч испытаний и не регенерировались.

Газохроматографический анализ продуктов реакции выявил особенность поведения метанола в газовой фазе: при охлаждении газовой фазы после каталитической реакции неокисленный метанол вновь поглощается водой и концентрируется в образующемся конденсате. Если при анализе жидкой фазы метанол фиксируется во всем исследуемом тем-

пературном диапазоне, то в газовой фазе метанол регистрируется только при температурах до 300 °С. Таким образом, отсутствие его в жидкой фазе – важный показатель глубокого каталитического окисления метанола. Оптимальная продолжительность контакта для достижения практически полного окисления метанола при температурах выше 300 °С составляет 0.9 с (концентрация метанола находится ниже пределов обнаружения прибора, т. е. ≤ 3 мг/дм³).

Рассматриваемые катализаторы представляют собой оксидные системы с наличием активных центров различной природы. Предположительно, полное окисление метанола до углекислого газа и воды на их поверхности происходит достаточно быстро через образование метоксигрупп CH_3O – [3, 8], которые при высоких температурах самопроизвольно разлагаются с выделением углекислого газа и воды [4].

Изучение поведения воды, метанола и кислорода на поверхности наиболее активного катализатора – CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃ – проводили методом термопрограммируемой десорбции (ТПД). Использовали новый и рабочий (прошедший 100 ч непрерывной эксплуатации) образцы катализаторов.

На рис. 1 для исходного и рабочего образцов приведены O₂-ТПД-спектры, которые представляют собой температурную зависимость интенсивности выходного сигнала по ходу десорбции кислорода. Видно, что для обоих образцов зависимости имеют несколько температурных максимумов. Для исходного образца пики с температурными максимумами 184 и 338 °С можно отнести к адсорбированным формам кислорода на поверхности катализатора. Пики при температурах 491 и 829 °С соответствуют решеточному кислороду оксидной фазы активных компонентов.

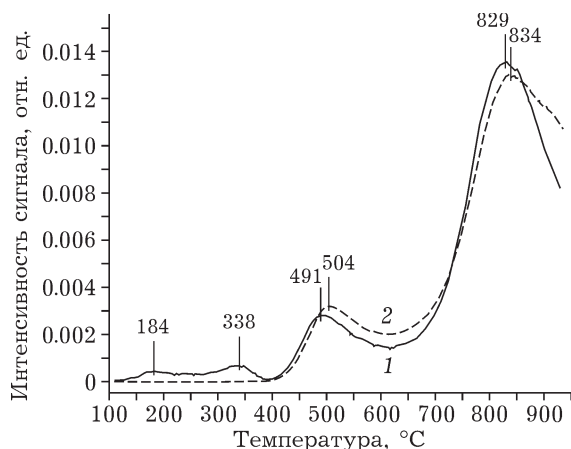


Рис. 1. O_2 -ТПД-спектр с $CuO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$): 1 – исходный, 2 – рабочий.

В то же время выявлены некоторые различия между спектрами. Так, для рабочего образца не обнаружены две низкотемпературные формы адсорбированного кислорода с температурами максимума 184 и $338\text{ }^\circ\text{C}$. Отсутствие пиков кислорода в интервале температур $100\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ для рабочего катализатора, вероятно, обусловлено перестройкой поверхности активного компонента под воздействием высокотемпературной реакционной среды. Термодесорбционные пики с температурами максимума 504 и $834\text{ }^\circ\text{C}$ с наибольшей вероятностью можно отнести к кислороду, выделяющемуся из объема кристаллической решетки.

Таким образом, катализаторы (как активный компонент, так и носитель) обеспечивают высокую скорость первичной активации кислорода и встраивание его в кристаллическую решетку [9]. Учитывая температуру окисления метанола ($450\text{ }^\circ\text{C}$), активной формой кислорода, вступающей в непосредственный контакт с метанолом, предположительно является решеточный кислород, образующийся при повторном окислении активных центров.

Источником кислорода, который встраивается в кристаллическую решетку катализатора, служат вода и кислород воздуха. На поверхности катализатора $CuO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ происходит разложение воды, после чего образующийся радикал кислорода встраивается в решетку катализатора и далее, высвобождаясь, участвует в реакции окисления [9].

Согласно данным [10], метанол легко хемосорбируется и десорбируется в различных

формах, в зависимости от природы активных центров катализатора и условий процесса. Видно, что десорбция метанола при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит в результате окисления на активных центрах катализатора.

На рис. 2, а приведен спектр десорбции метанола с поверхности исследуемого катализатора. Видно, что метанол разлагается в бескислородной среде на поверхности до формальдегида и углекислого газа, которые десорбируются при $310\text{ }^\circ\text{C}$, а также при 360 и $415\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. По-видимому, это происходит как на медных, так и на хромовых активных центрах.

Исходя из полученных данных, можно утверждать, что глубокое окисление метанола на исследуемых образцах при высоких температурах ($\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$) протекает при участии решеточного кислорода, минуя промежуточные стадии образования формальдегида и муравьиной кислоты.

ТПД-спектр воды имеет максимум при $305\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, б), что указывает на невы-

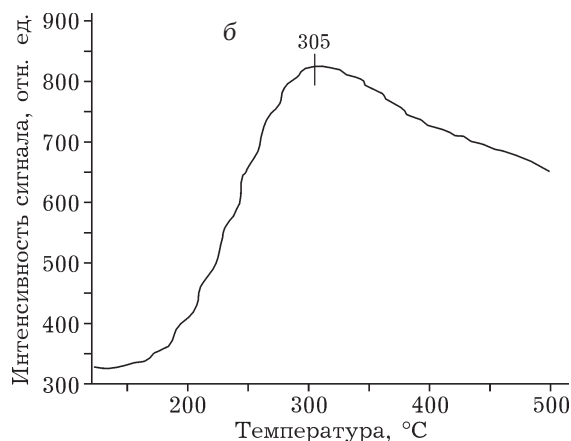
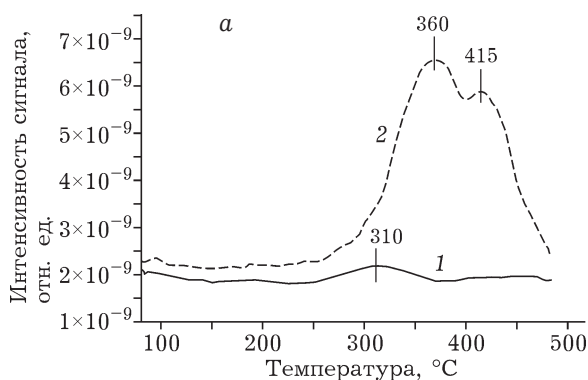


Рис. 2. Спектр термодесорбции метанола (а) и воды (б) для $CuO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$): 1 – исходный, 2 – рабочий.

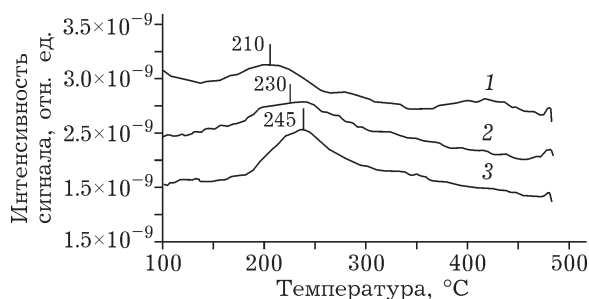


Рис. 4. Спектр термодесорбции воды (1), метанола (2) и углекислого газа (3).

сокую величину энергии десорбции с поверхности и соответствует физической адсорбции. Можно утверждать, что при температурах свыше 200 °С вода легко десорбируется с поверхности и не препятствует диффузии метанола к активным центрам катализатора. Методом ТПД также проанализирована десорбция раствора метанола и воды в молярном соотношении 1 : 1 (рис. 3). Видно, что совместное присутствие воды и метанола изменяет характер десорбции продуктов окисления метанола. Наблюдается понижение температуры десорбции формальдегида до 230 °С, а углекислого газа – до 245 °С. По-видимому, это связано с тем, что вода способствует снижению энергии десорбции этих продуктов.

Выводы

1. Для процесса глубокого окисления метанола, находящегося в воде в концентрациях 1.5 мас. %, до его ПДК рекомендовано использовать катализаторы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO/Al}_2\text{O}_3$. Установлены оптимальные параметры процесса: температура 450 °С, продолжительность контакта 0.9 с. Наибольшей активностью для промышленного применения обладает катализатор $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. На ТПД-спектре кислорода в интервале температур 100–950 °С для исходного и рабочего образцов $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ показано, что глубокое окисление метанола до ПДК при температуре 450 °С происходит за счет решеточного кислорода.

3. Определение содержания метанола и побочных продуктов его окисления необходимо проводить в конденсате, поскольку метанол поглощается влагой. Эта особенность должна учитываться при проведении мониторинга атмосферных выбросов.

4. Для $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ получены ТПД-спектры метанола, воды, а также метанола и воды при их совместном присутствии в интервале температур 100–500 °С. Показано, что начиная с 200 °С вода легко десорбируется с поверхности катализатора и тем самым не препятствует процессу глубокого окисления метанола. При этом в присутствии воды наблюдается понижение энергии десорбции продуктов окисления метанола с поверхности.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований Томского государственного университета (ЦКП СКИ ТГУ) за предоставленное аналитическое и исследовательское оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Tatiobuet J. M. // Appl. Catal. A: Gen. 1997. Vol. 148. P. 213–252.
- 2 Филичева О. Д. Физико-химическое изучение влияния примесей на каталитическое окисление метанола на серебре: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1985. 147 с.
- 3 Исмагилов З. Р. Закономерности глубокого каталитического окисления некоторых классов органических соединений. Развитие научных основ каталитического сжигания в каталитических генераторах тепла: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1998. 506 с.
- 4 Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления / Под ред. В. С. Музыкантова. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 1993. 180 с.
- 5 Ведягин А. А. Каталитическое дегидрирование метанола на нанесенных медных катализаторах: Дис...канд. хим. наук. Новосибирск, 2005. 130 с.
- 6 Крылов О. В. Гетерогенный катализ / Уч. пособие для вузов. М.: Академкнига, 2004. 679 с.: ил.
- 7 Исмагилов З. Р. Механизм гетерогенно-гомогенных реакций полного окисления на твердых катализаторах // Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования института катализа им. Г. К. Борескова / Под ред. Р. А. Буянова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. С. 27–29.
- 8 Chundi Cao, Keith L. Hohn. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 354. P. 26–32.
- 9 Patel Sanjay, Pant K. K. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 356. P. 189–200.
- 10 Якерсон В. И., Розанов В. В. // Физ. химия. Кинетика. 1974. Т. 3. С. 5–14.