

УДК 541.128.13

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ОКСИДНОМ V–Ti-КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2010 г. **Е.В. Данилевич,**
Г.Я. Попова, И.А. Золотарский,
А. Ермакова,
Т.В. Андрушкевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Введение

Муравьиная кислота — важный продукт органического синтеза, который широко используется в фармацевтической, кожевенной, целлюлозной промышленности, в производствах пентаэритрита, латексов и др., в сельском хозяйстве в качестве консерванта кормов. В промышленном масштабе муравьиную кислоту получают: при жидкофазном окислении бутана и легкой бензиновой фракции, где муравьиная кислота является побочным продуктом; непосредственным гидролизом метилового эфира муравьиной кислоты; ацидолизом ее солей; гидратацией СО [1]. В России промышленного производства муравьиной кислоты нет, потребность в ней удовлетворяется (частично) закупкой по импорту.

Гетерогенное газофазное каталитическое окисление формальдегида [2–4] — альтернатива многостадийным жидкофазным методам синтеза муравьиной кислоты [1]. В отличие от жидкофазных новый каталитический метод получения муравьиной кислоты имеет ряд преимуществ: простоту технологической схемы с минимальным числом стадий; большую экологическую безопасность; отсутствие сточных вод, твердых отходов и вредных газовых выбросов; низкую себестоимость конечного продукта; низкие капитальные вложения. Дополнительное преимущество данного метода — возможность использования существующих мощностей

формалиновых производств окисления метанола на Fe—Mo-катализаторе.

В ряду нанесенных на разные носители V-катализаторов для окисления формальдегида в муравьиную кислоту наиболее эффективны V—Ti-катализаторы [3, 5]. Активными формами в этих катализаторах являются наноразмерные VO_x -частицы, гомогенно распределенные на поверхности TiO_2 (анатаз) [6]. Выход муравьиной кислоты на этих катализаторах при 110–140 °С и атмосферном давлении более 85 %.

Данные о кинетике реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту в литературе отсутствуют. Ограниченная информация содержится в кинетических исследованиях окислительного дегидрирования метанола и дожигания формальдегида на оксидных катализаторах, в которых муравьиная кислота является промежуточным продуктом окисления формальдегида в оксиды углерода [7–10]. В [7] исследовано парциальное окисление формальдегида до СО на Fe—Mo-катализаторе в проточно-циркуляционной установке. Для скорости образования СО при 200–300 °С установлен первый порядок от концентрации формальдегида (1–6 мол.% CH_2O). Зависимость от концентрации кислорода (при постоянной концентрации формальдегида) описывается уравнением типа уравнения Ленгмюра—Хеншеля. Кажущаяся энергия активации образования СО составила 72 кДж/моль [7]. Кинетика окисления формальдегида до CO_2 на Au/ CeO_2 -катализаторе при избытке кислорода и низких концентрациях формальдегида (0,083–0,88 моль/м³) исследована авторами [8] в интервале 303–413 °С. В данных условиях кинетика описывается уравнением 1-го порядка по формальдегиду, рассчитанные энергии активации при 303–363 °С составляют 14,61 кДж/моль, а при 363–413 °С — 34,18 кДж/моль [8]. Авторы предпола-

Данилевич Е.В. — аспирант Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-13. E-mail: yelenasem@catalysis.ru.

Попова Г.Я. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-13. E-mail: gyar@catalysis.ru.

Золотарский И.А. — руководитель группы того же института. Тел.: (383) 326-93-86. E-mail: zol@catalysis.ru.

Ермакова А. — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-93-31. E-mail: anna@catalysis.ru.

Андрушкевич Т.В. — докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-97-19. E-mail: andrushk@catalysis.ru.

гают, что механизм окисления CH_2O при низких и высоких температурах могут быть разными.

Кинетика и механизм окисления формальдегида воздухом на гидрофобном катализаторе (0,1 % Pt на обработанных фторированным углеродом кольцах Рашига) исследованы в [9]. Предложена кинетическая модель, которая хорошо описывает экспериментальные данные по селективности и скорости реакции при 60–150 °С. Согласно предложенной модели, реакция между адсорбированным кислородом и CH_2O идет по двум маршрутам: один приводит к образованию продукта парциального окисления — муравьиной кислоте, другой — к продукту полного окисления — CO_2 . Показано, что CO_2 образуется как по параллельному маршруту при окислении CH_2O , так и при доокислении адсорбированной муравьиной кислоты.

Механизм окисления CH_2O на Pt/TiO₂-катализаторе при комнатной температуре исследован методом ИК-спектроскопии [10]. Показано, что поверхностные формиаты и CO являются основными реакционными интермедиатами при окислении CH_2O . Формальдегид окисляется с образованием поверхностных формиатов при комнатной температуре. Формиаты разрушаются, переходя в адсорбированные формы CO в отсутствие O_2 в газовой фазе, а CO затем окисляется в CO_2 в присутствии O_2 газовой фазы.

Спектрокинетическими *in situ* исследованиями [11–13] был установлен механизм селективного окисления формальдегида в муравьиную кислоту (рис. 1) на оксидном V—Ti-катализаторе. Поверхностными интермедиатами в образовании муравьиной кислоты являются формиаты, стабилизированные на ионах ванадия. Превращение адсорбированного формальдегида в поверхностные формиаты происходит с участием кислорода катализатора. Муравьиная кислота образуется при рекомбинации формиатов с поверхностными протонами при реокислении катализатора кислородом газовой фазы в интервале 100–140 °С. Повышение температуры до 150–180 °С приводит к термическому разрушению и окислению формиатов в оксиды углерода.

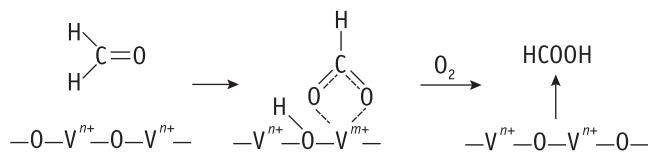


Рис. 1. Механизм окисления формальдегида в муравьиную кислоту на оксидном V—Ti-катализаторе

Поверхностные формиаты аналогичной структуры образуются при адсорбции муравьиной кислоты на оксидном V—Ti-катализаторе. Механизм разложения этих формиатов аналогичен наблюдаемому при разложении формиатов, образуемых при адсорбции формальдегида [14, 15].

Исходя из преимуществ и практической ценности предложенного метода получения муравьиной кислоты и перспектив создания промышленного процесса, в данной работе исследована кинетика окисления формальдегида в муравьиную кислоту на оксидном V—Ti-катализаторе.

Экспериментальная часть

Катализатор состава 11 % V₂O₅ + 89 % TiO₂ получали по методике, описанной в [6]. Катализатор содержит ванадий в виде полимерных кислородсодержащих ванадиевых частиц (VO_x), равномерно покрывающих поверхность носителя [6]. Плотность VO_x составляет 5,2 ат.В/нм², что близко к монослою покрытия полимерными ванадиевыми формами [16, 17]. Удельная поверхность катализатора 140 м²/г.

Методика экспериментов. Кинетические эксперименты проводили в проточно-циркуляционной установке [18, 19] с дифференциальным реактором при атмосферном давлении, 120–140 °С на фракции катализатора 0,25–0,50 мм с загрузкой 0,5–3,0 г.

Концентрацию формальдегида на входе в реактор варьировали в интервале 0,7–3,3 ммоль/л (1,5–7,5 мол.%), кислорода — 1,0–11,1 ммоль/л (2,5–25 мол.%), паров воды — 0,45–8,9 ммоль/л (1–20 мол.%).

Схема установки приведена на рис. 2. Воду дозировали, насыщая потоки воздуха или смеси кислорода и азота из баллонов 1 парами H₂O из испарителя 3 при заданной температуре.

Газообразный формальдегид для каталитических экспериментов получали термическим разложением параформа («Methyl», РФ) [20]. Количество воды в исходном параформе 4,9 мас.%. Перед подачей формальдегида в реактор воду предварительно отгоняли из параформа при 100 °С. В процессе такой обработки количество паров воды в формальдегид-воздушной смеси постепенно уменьшалось до 0,5 об.% и далее практически не изменялось. Формальдегид дозировали, пропуская сухой воздух или паро-воздушную смесь над слоем параформа при заданной температуре из испарителя 4. Поток реак-

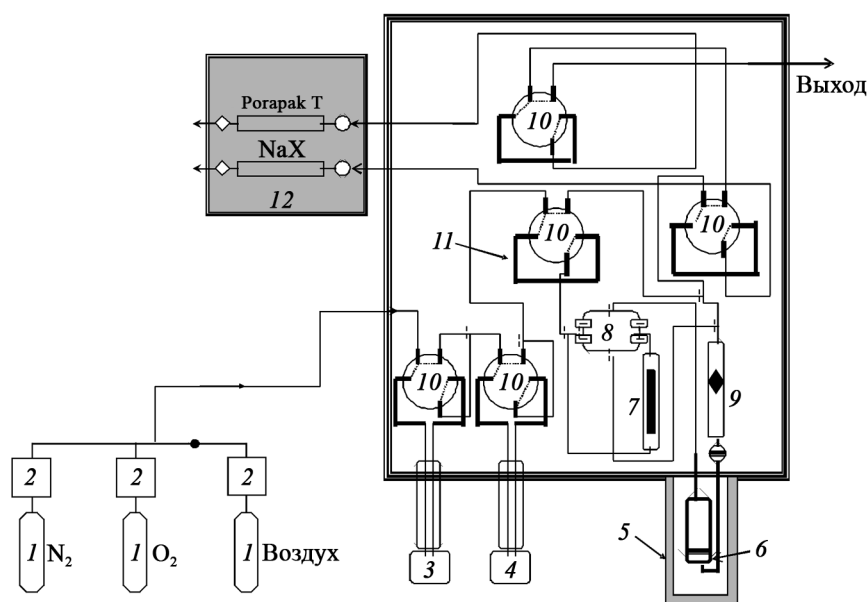


Рис. 2. Схема каталитической установки:

10 – шестиходовые краны; 11 – калиброванная хроматографическая петля; 12 – хроматограф «Цвет-500»; 1–9 – см. текст

ционной смеси, содержащей формальдегид, кислород, азот и пары воды подавали в циркуляционный контур. Циркуляционный контур состоял из циркуляционного насоса 7, клапанной коробки 8, ротаметра 9 и помещенного в электропечь с воздушным обогревом 5 реактора 6 из Мо-стекла (внутренний диаметр 12 мм, длина 50 мм) с коаксиальным термодатчиком для измерения температуры в слое катализатора. Кратность циркуляции реакционной смеси ($V_{\text{ц}}/V$) составляла 50–100. Для предотвращения конденсации продуктов реакции и реагентов все реакционные линии и циркуляционный контур термостатировали при 120 °С. Газы (воздух, кислород и азот) дозировались с помощью масс-контроллеров 2.

Количественный анализ компонентов реакционной смеси проводили хроматографически. Методика хроматографического анализа описана в [21].

Методика расчета

Определяли:

— степень превращения формальдегида, %:

$$X = 100 (C_{\text{CH}_2\text{O}}^0 - C_{\text{CH}_2\text{O}}) / C_{\text{CH}_2\text{O}}^0, \quad (1)$$

— селективность по i -тому продукту, %:

$$S_i = 100 C_i / (C_{\text{CH}_2\text{O}}^0 - C_{\text{CH}_2\text{O}}), \quad (2)$$

— скорости окисления формальдегида, моль/(м²·с):

$$r = \frac{C_{\text{CH}_2\text{O}}^0 X v}{22,4 \cdot 3600 \cdot 10^4 g S_{\text{уд}}}, \quad (3)$$

$$r_i = r S_i / 100. \quad (4)$$

В этих формулах $C_{\text{CH}_2\text{O}}^0$ и $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ — концентрации формальдегида на входе и на выходе из реактора, об.%; C_i — стационарная концентрация продукта реакции в смеси; v — скорость потока реакционной смеси при нормальных условиях, л/ч; g — навеска катализатора, г; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность катализатора, м²/г.

Баланс по углероду был 98 ± 2 % во всех экспериментах.

Погрешность измерения концентраций компонентов реакционной смеси, вносимая изменением объема, не превышала погрешности хроматографического анализа.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены зависимости скоростей образования НСООН, СО и СО₂ и селективностей по продуктам реакции от степени превращения СН₂О при разных температурах и постоянном составе смеси: 5 % СН₂О, 10 % Н₂О, воздух — до баланса.

Основной продукт реакции во всем исследованном интервале степеней превращения — муравьиная кислота. Побочные продукты — моно- и диоксид углерода. В следовых количествах образуется метилформиат.

При 120 °С селективность по муравьиной кислоте в интервале степеней превращения 30–70 % постоянна и составляет 95 %, повышение X до 90 % приводит к снижению S до 90 %. Уменьшение селективности по муравьиной кислоте при увеличении степени превращения обусловлено ее разложением, главным образом, до СО, селективность по которому возрастает от 0,5 до 5,5 % при увеличении X от 35 до 90 %.

Обратная зависимость наблюдается для образования СО₂. Селективность по СО₂ уменьшается от 5 до 3 % при $X = 35 \div 90$ %. Аналогичные зависимости селективностей наблюдаются при 130 и 140 °С.

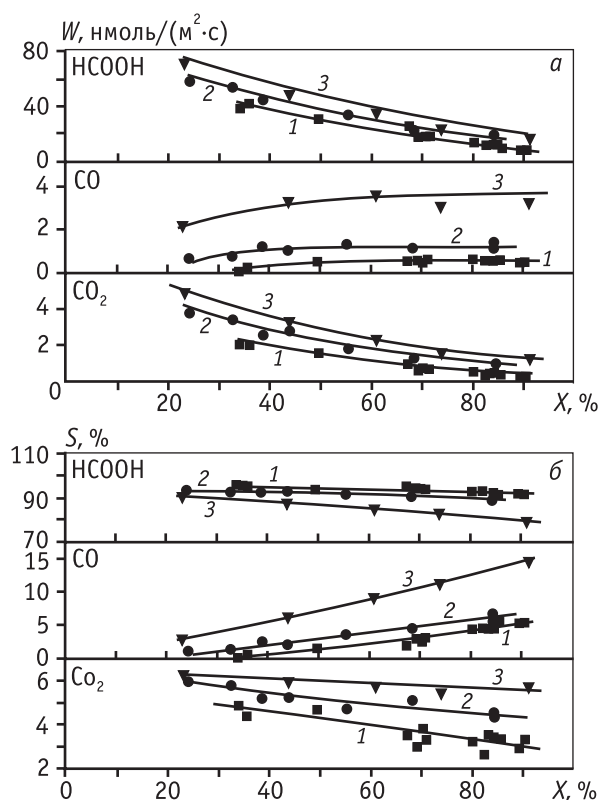


Рис. 3. Зависимости скоростей образования HCOOH, CO и CO₂ (а) и селективностей по продуктам реакции (б) от степени превращения CH₂O при 120 °C (1), 130 °C (2) и 140 °C (3)

Экстраполяция селективностей к нулевой степени превращения показывает, что HCOOH и CO₂ образуются из CH₂O по параллельному маршруту. При степенях превращения CH₂O, близких к нулю, при 120, 130 и 140 °C селективность по HCOOH составляет 97, 95 и 93 % и по CO₂ — 3, 5 и 7 % соответственно. Начальные селективности по CO близки к нулю, что свидетельствует о последовательном образовании этого продукта при разложении муравьиной кислоты. Прямые эксперименты по разложению муравьиной кислоты на оксидном V—Ti-катализаторе показали, что CO₂ также может образоваться при разложении муравьиной кислоты. При этом с повышением конверсии HCOOH селективность увеличивается по CO и уменьшается по CO₂. Вклад последовательного маршрута образования CO_x возрастает с повышением температуры реакции.

Таким образом, наблюдаемые зависимости селективностей от конверсии указывают на последовательно-параллельную схему окисления формальдегида (рис. 4). Муравьиная кислота и CO₂

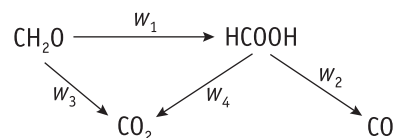


Рис. 4. Схема окисления формальдегида на оксидном V—Ti-катализаторе

образуются по параллельному пути, CO и CO₂ — по последовательному при разложении HCOOH.

Влияние концентрации компонентов реакционной смеси (CH₂O, O₂ и H₂O) на скорость образования продуктов реакции исследовали при 120, 130 и 140 °C в монопараметрических экспериментах.

Влияние концентрации формальдегида. Стационарные концентрации CH₂O варьировались от 0,2 до 1,6 ммоль/л (0,5—4,0 мол.%) при постоянных входных концентрациях кислорода 8,9 ммоль/л (20 мол.%) и воды 4,5 ммоль/л (10 мол.%), и постоянной при каждой температуре степени превращения CH₂O.

На рис. 5 представлены изменения скоростей об-

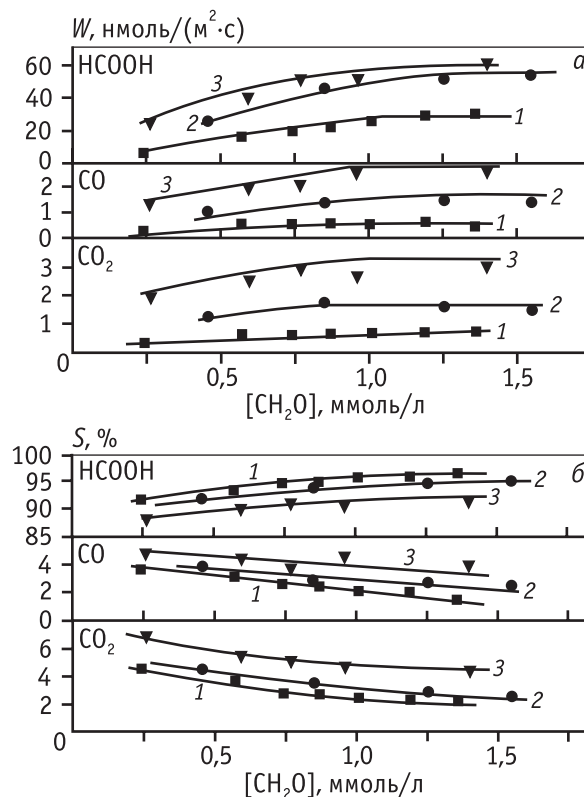


Рис. 5. Зависимости скоростей образования (а) HCOOH, CO, CO₂ и селективностей (б) от концентрации CH₂O при 120 °C (1), 130 °C (2), 140 °C (3). Степень превращения CH₂O: 67±2 % при 120 °C; 51±2 % при 130 °C; 57±5 % при 140 °C

разования продуктов реакции и селективностей по продуктам от стационарной концентрации CH_2O при 120, 130, 140 °C. В интервале стационарных концентраций CH_2O зависимости описываются кривыми с насыщением (рис. 5, а). Увеличение концентрации формальдегида приводит к повышению селективности по муравьиной кислоте и снижению селективностей по CO и CO_2 (рис. 5, б).

Влияние кислорода исследовано при постоянных входных концентрациях формальдегида 2,23 ммоль/л (5 мол.%), паров воды 4,5 ммоль/л (10 мол.%) и постоянной степени превращения формальдегида. Стационарные концентрации кислорода изменялись в пределах: 1,0–10,3 ммоль/л (2,5–23 мол.%).

В отсутствие кислорода основной продукт превращения формальдегида — метилформиат. Муравьиная кислота в продуктах реакции присутствует в следовых количествах. Введение кислорода в реакционную смесь приводит к образованию муравьиной кислоты и оксидов углерода.

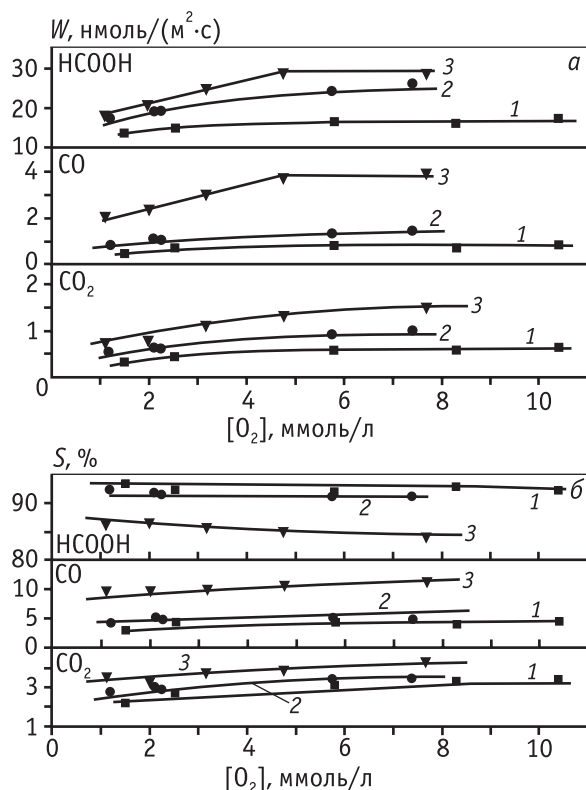


Рис. 6. Зависимости скоростей образования (а) HCOOH , CO и CO_2 и селективностей (б) от концентрации кислорода в реакционной смеси при 120 °C (1), 130 °C (2), 140 °C (3). Степень превращения формальдегида: 60±5 % при 120 °C; 70±5 % при 130 °C; 80±5 % при 140 °C

На рис. 6 представлены зависимости скоростей образования продуктов реакции и их селективностей от стационарной концентрации кислорода.

Скорости образования муравьиной кислоты и оксидов углерода увеличиваются при повышении стационарной концентрации кислорода (рис. 6, а). При всех исследованных температурах селективность по HCOOH незначительно снижается, а селективность по CO и CO_2 увеличивается (рис. 6, б) при увеличении концентрации кислорода.

Влияние концентрации паров воды исследовали при постоянных входных концентрациях формальдегида — 2,23 ммоль/л (5 мол.%) и кислорода — 8,9 ммоль/л (20 мол.%).

На рис. 7 показаны зависимости скоростей образования муравьиной кислоты и оксидов углерода и их селективностей от стационарной концентрации паров воды.

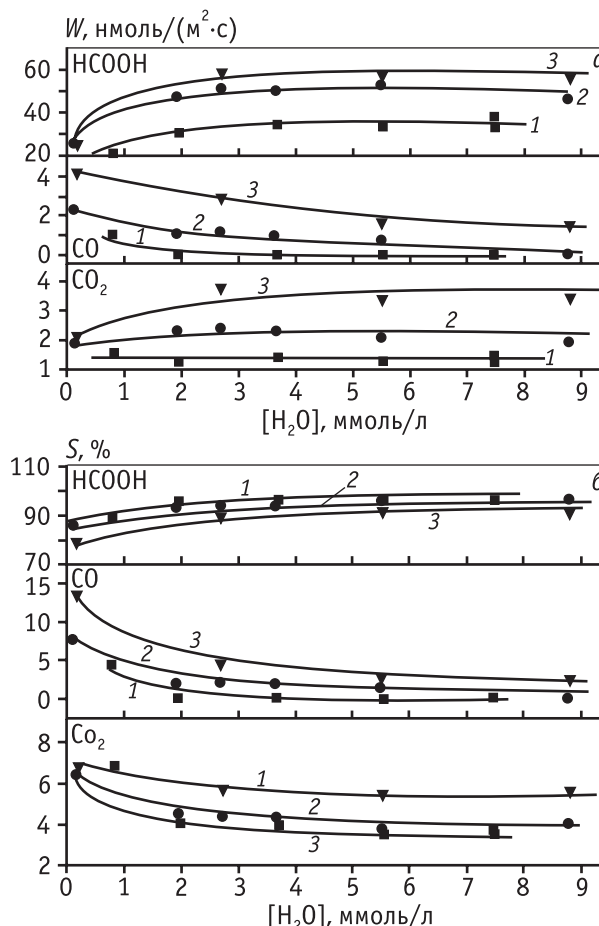


Рис. 7. Зависимости скоростей образования (а) HCOOH , CO и CO_2 и селективностей (б) от концентрации паров воды в реакционной смеси при 120 °C (1), 130 °C (2), 140 °C (3). Степень превращения формальдегида: 60±5 % при 120 °C; 70±5 % при 130 °C; 80±5 % при 140 °C

Введение воды в реакционную смесь увеличивает скорости образования муравьиной кислоты. Кривые выходят на плато при достижении концентрации паров H_2O в реакционной смеси около 4,5 ммоль/л (10 мол.%) (рис. 7, а).

Наблюдается резкое уменьшение скорости образования CO с увеличением концентрации воды (рис. 7, а). Концентрация паров воды не влияет на скорость образования CO_2 (рис. 7, а). Согласно изменению скоростей изменяются селективности по продуктам реакции (рис. 7, б).

Кинетическая модель построена на основании изложенных экспериментальных данных и механизма реакции [11–15] и включает следующие положения:

— CH_2O окисляется по последовательно-параллельной схеме. CO_2 образуется из CH_2O и $HCOOH$, CO — только из $HCOOH$;

— $HCOOH$ и CO образуются на одних и тех же центрах ZO ; CO_2 — из CH_2O и $HCOOH$ образуется на центрах — $Z'O$ (на это указывает значительное влияние концентрации H_2O на скорости образования $HCOOH$ и CO , а также отсутствие зависимости скорости образования CO_2 от концентрации H_2O);

— экспериментально наблюдаемое увеличение скорости образования муравьиной кислоты при введении в реакционную смесь паров воды показывает, что $HCOOH$ образуется с участием протонированных центров ZO , обозначенных как ZO_w ;

— адсорбция CH_2O идет при участии кислорода катализатора с образованием поверхностных формиатов ($HCOO-Z_w-H$ и $HCOO-Z'-H$), характеризующихся в ИК спектрах полосами поглощения $\nu_{as} COO^-$ и $\nu_s COO^-$, равными 1567 и 1370 см^{-1} ($HCOO-Z_w-H$) и 1555 см^{-1} и 1370 см^{-1} ($HCOO-Z'-H$). Эти формиаты разнятся по реакционной способности. В области температур преимущественного образования муравьиной кислоты ($100\text{--}140^\circ\text{C}$) константа скорости разрушения формиатов $HCOO-Z_w-H$ почти на порядок выше, чем константа скорости разрушения формиатов $HCOO-Z'-H$;

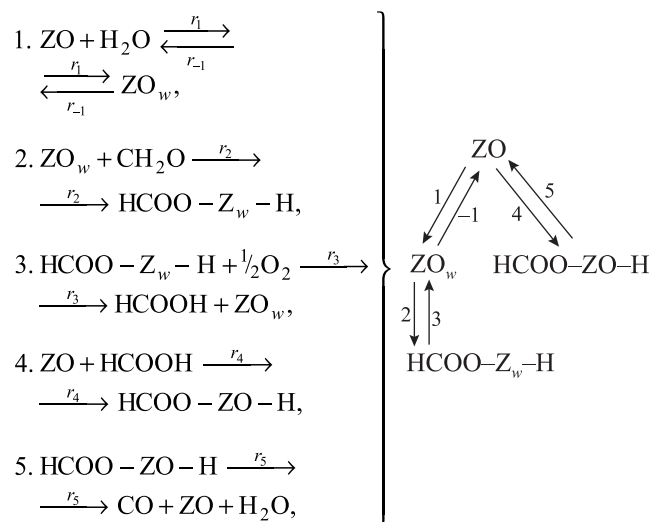
— рекомбинация формиата $HCOO-Z_w-H$ с протонами в присутствии кислорода в газовой фазе приводит к выделению в газовую фазу муравьиной кислоты. Протоны на поверхности образуются как при диссоциативной адсорбции формальдегида, так и воды;

— муравьиная кислота частично реадсорбируется на центрах ZO с образованием прочносвязанных формиатов ($HCOO-ZO-H$). Разрушение этих формиатов приводит к выделению в газовую фазу CO и H_2O . Тормозящее действие воды на образование CO из

$HCOOH$ свидетельствует об адсорбции муравьиной кислоты в прочносвязанной форме ($HCOO-ZO-H$) на тех же центрах ZO , на которых адсорбируется H_2O ;

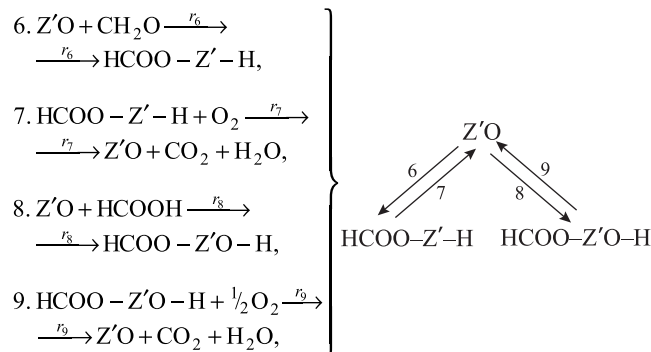
— CO_2 также образуется при разрушении формиатов $HCOO-Z'-H$ и $HCOO-Z'O-H$ — поверхностных соединений, образующихся при адсорбции формальдегида и муравьиной кислоты, соответственно. Разрушаются эти формиаты при участии кислорода газовой фазы.

Образование $HCOOH$ и CO (стадии 1–5):



ZO — дегидратированный активный центр, ZO_w — протонированный активный центр, $HCOO-Z_w-H$ и $HCOO-ZO-H$ — бидентатный формиат. $r_1\text{--}r_5$ — скорости стадий.

Образование CO_2 (стадии 6–9):



$Z'O$ — активный центр, $HCOO-Z'-H$, $HCOO-Z'O-H$ — формиатные структуры, $r_6\text{--}r_9$ — скорости стадий.

Стадия 1 представляет обратимую адсорбцию/десорбцию воды на активных центрах сопровождающуюся образованием протонированных ZO_w центров. Диссоциативная адсорбция формальдегида с образованием поверхностных формиатов и протона представлена стадией 2. Рекомбинация поверхност-

ных формиатов с протонами в присутствии газообразного кислорода приводит к выделению в газовую фазу муравьиной кислоты и реокислению катализатора (стадия 3). Редсорбция муравьиной кислоты на активных центрах с образованием формиатов с их последующим разложением в СО и H_2O показаны в стадиях 4 и 5. Образование CO_2 из формальдегида представлено стадиями 6 и 7, из муравьиной кислоты — стадиями 8 и 9.

Предложенные схемы реакции были использованы для вывода кинетических уравнений скоростей образования продуктов по теории графов [22].

Скорости образования продуктов в соответствии с механизмом (см. рис. 1) и последовательно-параллельной схемой реакции (см. рис. 4):

$$W_{\text{НСООН}} = W_1 = \frac{K_1 P_{\text{CH}_2\text{O}}}{1 + K_2(1 + K_3 P_{\text{НСООН}})/P_{\text{H}_2\text{O}} + K_4 P_{\text{CH}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}}, \quad (5)$$

$$W_{\text{СО}} = W_2 = \frac{K_5 P_{\text{НСООН}}/P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_2(1 + K_3 P_{\text{НСООН}})/P_{\text{H}_2\text{O}} + K_4 P_{\text{CH}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2}}, \quad (6)$$

$$W_{\text{CO}_2} = W_3 + W_4 = \frac{K_8 P_{\text{CH}_2\text{O}} + K_9 P_{\text{НСООН}}}{1 + K_6 P_{\text{CH}_2\text{O}}/P_{\text{O}_2} + K_7 P_{\text{НСООН}}/P_{\text{O}_2}}, \quad (7)$$

где K_i — параметры кинетических уравнений. $K_1 = k_2$; $K_2 = k_{-1}/k_1$; $K_3 = k_4/k_5$; $K_4 = k_2/k_3$; $K_5 = k_4(k_{-1}/k_1)$; $K_6 = k_6/k_7$; $K_7 = k_8/k_9$; $K_8 = k_6$; $K_9 = k_8$; k_i — константы скоростей стадий

Уравнения описывают: (5) — скорость образования НСООН , (6) — СО из НСООН , (7) — CO_2 из CH_2O и НСООН .

Кинетические константы уравнений (5)—(7) и их энергии активации определялись минимизацией функции относительных отклонений расчетных и экспериментальных концентраций:

$$S = \sum_{j=1}^{N_{\text{эксп}}} \sum_{i=1}^7 [(y_{ij}^{\text{эксп}} - y_{ij}^{\text{расч}})/y_{ij}^{\text{эксп}}]^2 \rightarrow \min, \quad (8)$$

где $j = 1, N_{\text{эксп}}$ — номера экспериментальных опытов; $i = 1, 7$ — номера веществ (CH_2O , O_2 , НСООН , СО , CO_2 , N_2 , H_2O); $y_{ij}^{\text{эксп}}$ — экспериментальные молярные доли веществ; $y_{ij}^{\text{расч}}$ — молярные доли веществ, рассчитанные по уравнениям материального баланса реактора идеального смешения (9):

$$y_i^0 - \gamma y_i + q_i \tau = 0, \quad (9)$$

где γ — отношение молярного выходного потока к входному; τ , г·с/моль — условное время контакта, определяемое как отношение массы катализатора к молярному потоку на входе в реактор; q_i , моль/(ч·с) — скорость образования/расходования i -того вещества.

$$q_i = \sum_{k=1}^4 z_{ki} W_k, \quad (10)$$

где z_{ki} — стехиометрические коэффициенты; W_i — скорости реакций в (5)—(7).

Продвижение к точке минимума целевой функции S (формула (8)) осуществлялось градиентным методом Гаусса—Марквардта. Во время итераций решение системы нелинейных уравнений (9) проводилось методом установления, т.е. интегрированием системы дифференциальных уравнений с правой частью, соответствующей (9), до достижения стационарного состояния.

На рис. 8 показано сравнение экспериментальных и расчетных значений скоростей (уравнения (5)—(7)) образования НСООН (рис. 8, а), СО (рис. 8, б) и CO_2 (рис. 8, в) с использованием найденных констант для всего массива экспериментальных

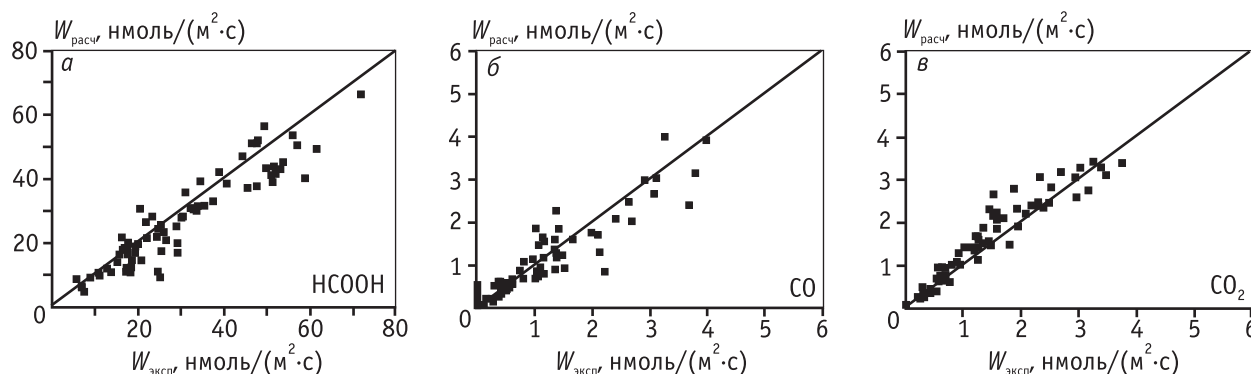


Рис. 8. Сопоставление расчетных и экспериментальных скоростей образования НСООН (а), СО (б) и CO_2 (в)

данных (вариация времени контакта, температуры и концентраций). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений скоростей от расчетных, определенное по формуле

$$\Delta w_i = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{эксп}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{эксп}}} \left(\frac{w_{i,j}^{\text{эксп}} - w_{i,j}^{\text{расч}}}{w_{i,j}^{\text{расч}}} \right)^2}, \quad (11)$$

составляет для скорости накопления НСООН 11 %, СО 21 %, СО₂ 15 %.

Заключение

Проведено подробное исследование кинетики окисления формальдегида на оксидном монослойном V—Ti-катализаторе. Установлена последовательно-параллельная схема образования продуктов окисления формальдегида. НСООН и СО₂ образуются по параллельному, а СО — по последовательному маршруту при разложении кислоты. Выявлено ускоряющее действие кислорода и паров воды на скорость образования целевого продукта реакции — муравьиной кислоты и торможение водой разложения НСООН в СО. На основании совокупности экспериментальных данных и реакционного механизма предложена кинетическая модель реакции окисления формальдегида, удовлетворительно описывающая экспериментальные зависимости.

С использованием разработанной кинетической модели методом математического моделирования оптимизированы основные технологические и конструктивные характеристики реакторного оборудования на пилотном и промышленном уровнях. Определены размер гранул катализатора, диаметр и длина реакционных трубок, линейная скорость газа, температура теплоносителя. В Институте катализа создается укрупненная пилотная установка в целях разработки исходных данных для промышленной технологии.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Агуйло А., Хорленко Т. // Нефть, газ, нефтехимия за рубежом. 1980. № 11. С. 104.
2. Пат. № 2049770 (РФ). Способ получения муравьиной кислоты / М.Г. Макаренко; Т.В. Андрушкевич; Г.А. Зенковец. 1995.
3. Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Зенковец Г.А. // Кинетика и катализ 1997. Т. 38. № 2. С. 285.
4. Andrushkevich T.V., Al'kaeva E.M., Popova G.Ya. et al. // Khim. Prom. 1996. Vol. 3. P. 21.
5. Danilevich E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. Vol. 175. P. 463
6. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Semionova E.V. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2008. Vol. 283. P. 146.
7. Diakov V., Blackwell B., Varma A. // Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57. P. 1563.
8. Yang X., Shen Yu., Bao L. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. Vol. 93. P. 19.
9. Chuang K. T., Zhou B., Tong S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. Vol. 33. P. 1680.
10. Zhang C.B., He H., Tanaka K. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. Vol. 65. P. 37.
11. Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Andrushkevich T.V., Stoyanov E.S. // Kinet. Catal. 2000. Vol. 41. P. 601.
12. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A., Parmon V.N. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2007. Vol. 268. P. 251.
13. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Zakharov I.I., Chesalov Yu. A. // Kinet. Catal. 2005. Vol. 46. № 2. P. 217.
14. Ivanov E.A., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Andrushkevich T.V. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2009. Vol. 312. P. 92.
15. Popova G. Ya., Chesalov Yu. A., Andrushkevich T.V., Stoyanov E.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. Vol. 76. № 1. P. 123.
16. Bond G.C., Tahir S.F. // Appl. Catal. 1991. Vol. 71. № 1. P. 1.
17. Khodakov A., Olthov B., Bell A.T., Iglesia I. // J. Catal. 1999. Vol. 181. № 2. P. 205.
18. Boreskov G.K. Heterogeneous Catalysis / Ed. K.I. Zamaraev, A.V. Khasin. Hauppauge: Nova Science Publisher, 2003.
19. Bobrov N.N., Parmon V.N. // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. 2002. Vol. 69. P. 197.
20. Огородников С.К. // Формальдегид. М.: Химия, 1984.
21. Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 281.
22. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic Models of Catalytic Reactions / Ed. R.G. Compton. New York: Elsevier, 1991. Vol. 32. P. 185.