

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ ДЕГИДРИРОВАНИИ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л.Н. Морозов, А.С. Воробьев, А.В. Кунин, Н.А. Егоров, Е.С. Тимошин

Лев Николаевич Морозов (ORCID 0009-0002-9639-5432), Антон Сергеевич Воробьев, Алексей Владимирович Кунин (ORCID 0009-0004-1571-1654)*, Николай Алексеевич Егоров, Евгений Сергеевич Тимошин
Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: morozov@isuct.ru, kunin_av@isuct.ru*

В представленной статье приводятся результаты исследования активности нанесенных оксидных катализаторов в процессе получения формальдегида из метанола. Модельные катализаторы готовили путем пропитки мелкопористого силикагеля нитратными растворами цинка, меди, серебра, натрия с последующей термообработкой. Каталитические свойства образцов исследовали в реакции дегидрирования метанола в проточном режиме на мелкой фракции катализатора. При усложнении состава питательной смеси часть аргона замещали водородом, моно- и диоксидом углерода. Анализ реакционной смеси проводили методами газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и фотоколориметрии. При температуре ~350 °С начинается заметное образование формальдегида, по достижении температуры в реакторе 500 °С переработка метанола начинает снижаться, тогда как концентрация формальдегида меняется незначительно. Наряду с формальдегидом в продуктах реакции фиксируется диметиловый эфир, метан и диоксид углерода. По окончании испытаний на поверхности катализатора методами элементного анализа количественно определяются углерод, кислород и водород, соотношение между которыми соответствует формуле $(-COH)_n$. То есть, наряду с целевой реакцией метанол расходуется на образование поверхностных углеводородов. Оксиметиленовые олигомеры могут разлагаться по двум конкурирующим маршрутам с образованием формальдегида или углерода и CO_2 . Добавление диоксида углерода в исходную газовую смесь после выхода катализатора на стационарный режим приводит к существенному росту его производительности по формальдегиду. Очевидно, что маршрут с образованием углекислот сопряжен с целевой реакцией получения формальдегида, где каталитическая реакция поддерживает определенную концентрацию активных центров. Таким образом, можно полагать, что диоксид углерода, как продукт разложения поверхностных оксиметиленовых соединений, оказывает влияние на скорость каталитической реакции путем сохранения определенной концентрации поверхностных углеводородов, которые необходимы в качестве элемента активного каталитического центра.

Ключевые слова: формальдегид, дегидрирование метанола, нанесенные катализаторы, сопряженные маршруты

EFFECT OF THE FEED GAS MIXTURE COMPOSITION AT METHANOL DEHYDROGENATION TO FORMALDEHYDE ON SUPPORTED OXIDE CATALYSTS

L.N. Morozov, A.S. Vorobyov, A.V. Kunin, N.A. Egorov, E.S. Timoshin

Lev N. Morozov (ORCID 0009-0002-9639-5432), Anton S. Vorobyov, Aleksey V. Kunin (ORCID 0009-0004-1571-1654)*, Nikolay A. Egorov, Evgeniy S. Timoshin
Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: morozov@isuct.ru, kunin_av@isuct.ru*

The article presents the results of a study of the activity of deposited oxide catalysts in the process of obtaining formaldehyde from methanol. Model catalysts were prepared by impregnation of finely porous silica gel with nitrate solutions of zinc, copper, silver, sodium, followed by heat treatment. The catalytic properties of the samples were studied in the reaction of methanol dehydrogenation in the flow mode on a fine fraction of the catalyst. With the complication of the composition of the feed gas mixture, part of argon was replaced with hydrogen, mono- and carbon dioxide. The reaction mixture was analyzed by gas chromatography, IR spectroscopy and photocolourimetry. At a temperature of ~350 °C, a noticeable formation of formaldehyde begins, upon reaching a temperature of 500 °C in the reactor, methanol processing begins to decrease, while the concentration of formaldehyde changes insignificantly. Along with formaldehyde, dimethyl ether, methane and carbon dioxide are fixed in the reaction products. At the end of the tests on the surface of the catalyst, carbon, oxygen and hydrogen are quantified using elemental analysis methods, the ratio between which corresponds to the formula $(-\text{COH})_n$. That is, along with the target reaction, methanol is consumed for the formation of surface hydrocarbons. Oxymethylene oligomers can decompose along two competing routes to form formaldehyde or carbon and CO_2 . The addition of carbon dioxide to the feed gas mixture after the catalyst enters the stationary mode leads to a significant increase in its formaldehyde yield. It is obvious that the route with the formation of carbon dioxide is associated with the target reaction of formaldehyde production, where the catalytic reaction maintains a certain concentration of active centers. Thus, it can be assumed that carbon dioxide as a product of decomposition of surface oxymethylene compounds affects the rate of the catalytic reaction by maintaining a certain concentration of surface hydrocarbons, which are necessary as an element of the active catalytic center.

Key words: formaldehyde, methanol dehydrogenation, supported catalysts, conjugated routes

Для цитирования:

Морозов Л.Н., Воробьев А.С., Кунин А.В., Егоров Н.А., Тимошин Е.С. Влияние состава питательной газовой смеси при дегидрировании метанола до формальдегида на нанесенных оксидных катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 88–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7003.

For citation:

Morozov L.N., Vorobyov A.S., Kunin A.V., Egorov N.A., Timoshin E.S. Effect of the feed gas mixture composition at methanol dehydrogenation to formaldehyde on supported oxide catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 88–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7003.

ВВЕДЕНИЕ

Получение формальдегида путем каталитического дегидрирования метанола представляется экономически более целесообразным способом по сравнению с процессом парциального окисления. В обзоре [1] патентной литературы по катализаторам для дегидрирования метанола до формальдегида в основном отмечаются системы на основе оксидов серебра, меди, цинка, натрия, проявляющих активность в различных температурных диапазонах. Поскольку исследования их каталитических свойств проводились в существенно различных условиях, составить абсолютную шкалу активности и эффективности заявленных систем весьма затруднительно.

На катализаторе Cu/SiO_2 исследована дегидратация метанола методом ИК-спектроскопии [2]. На поверхности SiO_2 метанол может адсорби-

роваться или за счет водородных связей, или диссоциативно, тогда как на меди только диссоциативно. Первичным продуктом реакции является формальдегид, а затем на его основе образуются метилформиат или монооксид углерода. С повышением температуры концентрации формальдегида и CO увеличиваются, а концентрация метилформиата снижается. На окисленной медной поверхности метанол, адсорбируясь, образует формиат, который разлагается на диоксид углерода и воду, тогда как на восстановленной меди при температуре ~200 °C методом отражательной ИК-спектроскопии на поверхности фиксируются метокси-группы и полиоксиметиленовые олигомеры. Продуктами разложения метанола являются метилформиат, монооксид углерода и водород [3].

В работе [4] приводятся результаты широкого спектра исследований с большим числом катализаторов, где в качестве активного компонента используется оксид цинка, в качестве носителя –

силикаты, цеолиты, в качестве промотирующих элементов – различные переходные и редкоземельные металлы. Отмечается выделение кокса и низкая стабильность модельных систем. Катализатор ZnO/SiO_2 обладает наилучшей стабильностью по сравнению с цеолитами и фосфатами. Селективность этой системы может быть улучшена добавлением оксида железа. Введение в катализатор церия и натрия способствует протеканию последовательной реакции разложения формальдегида на CO и H_2 .

Хорошую активность показывает низкопроцентный серебряный катализатор, где в качестве носителя используется оксид алюминия [5]. В реакционной среде оксид серебра восстанавливается до металла, а катализатор показывает стабильную производительность в течение 20 ч. В то же время γ -форма оксида алюминия является известным катализатором для дегидратации метанола до диметилового эфира, что заметно сказывается на селективности данной системы. Оксид галлия также достаточно активен в данной реакции в температурном диапазоне $500-650\text{ }^\circ\text{C}$, но быстро дезактивируется в результате выделения кокса [6]. При низких температурах ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$), как и на оксиде алюминия, главным продуктом является диметиловый эфир. Наряду с формальдегидом фиксируются CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , $(CH_3)_2O$. Селективность гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия для процессов переработки метанола в олефиновые углеводороды улучшают путем синтеза на поверхности носителя сложных цеолитных структур [7].

На катализаторе на основе серебра – $Ag \cdot SiO_2 \cdot MgO$, приготовленном золь-гель методом, серебро представлено в виде частиц среднего размера ~ 5 мкм, остальные компоненты выполняют роль носителя, причем SiO_2 представлен фазой кристобалита [8]. Исследование состояния поликристаллического серебра в данной реакции показало, что образование формальдегида происходит при восстановлении оксида серебра метанолом. Время восстановления образца в условиях эксперимента составляло ~ 1 ч. Таким образом, в данном процессе имеет место только одна часть каталитической реакции – восстановление оксида серебра, которое при прохождении реакции не возвращается в исходное оксидное состояние [9].

Для подавления маршрута реакции с образованием углерода на катализаторе ZnO/SiO_2 при температуре $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ в реакционную смесь предлагается добавлять пероксид водорода. Маршруты образования формальдегида и кокса протекают че-

рез один активированный комплекс. Пероксид водорода взаимодействует с гидроксильрованной поверхностью катализатора, и образующиеся мобильные радикалы блокируют маршрут образования кокса [10]. Введение в исходную смесь диоксида углерода приводит к его взаимодействию с водородом и заметному повышению селективности катализатора [11]. Следует заметить, что носитель – силикагель также химически реагирует с метанолом при достаточно высоких температурах, образуя летучие кремнийорганические соединения [12].

Высокую активность и селективность катализатора на основе молибдата кальция при температуре реакции $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ соотносят с наличием брэнстедовских кислотных центров средней силы. В течение времени испытаний (~ 120 ч) степень конверсии метанола снизилась незначительно [13]. В серии катализаторов, представляющих собой щелочные металлы на носителе SiO_2 , в качестве активных центров рассматриваются катионы металлов и силоксановые мостики, сопряженные с ними. На селективность катализатора при $650\text{ }^\circ\text{C}$ влияет электронная плотность нанесенного катиона металла в ряду $Li > Na > K > Ru > Cs$ [14].

При исследовании нанесенного катализатора Na_2CO_3/C на проточной установке с рециклом реакционной смеси при температурах $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ установлено, что реакция дегидрирования метанола частично протекает в объеме. Самостоятельно углерод – носитель не активен в целевой реакции, но на нем происходит взаимодействие атомарного водорода, образующегося на карбонате натрия, с атомарным водородом из газовой фазы. Таким образом, носитель в данной реакции ускоряет отвод водорода из активной зоны и в целом увеличивает скорость целевой реакции [15]. Чистый не окисленный углерод не активен для реакции разложения метанола. Метанол адсорбируется на окисленной углеродной поверхности и далее диссоциирует при нагревании, сначала образуются метокси-группы (CH_3O-), которые далее разлагаются до формальдегида. При наличии переходных металлов (медь, никель) образуются метоксиды и монооксид углерода [16].

Таким образом, механизм каталитического процесса дегидрирования метанола, несмотря на простое уравнение целевой реакции, достаточно сложен и включает несколько стадий, где элементы катализатора, в том числе углерод, несут определенную функцию. В комбинации элементов могут проявляться синергетические эффекты, приводящие к улучшению селективности и продолжительности пробега катализатора. Потому в настоящей

работе нанесенные катализаторы готовили с постепенным усложнением их состава путем комбинации известных активных элементов. Изменение состава питательной смеси позволяет регулировать концентрации промежуточных веществ на поверхности катализатора и, тем самым, активность и селективность системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При приготовлении модельных катализаторов в качестве носителя использовали мелкопористый силикагель с удельной поверхностью ~ 300 м²/г. В качестве пропитывающих растворов использовали нитратные растворы цинка, меди, серебра и натрия, далее образцы просушивали и прокаливали при температуре 400 °С. В ранних работах [17, 18] было показано, что присутствие оксидов щелочных металлов уменьшает производительность катализатора по диметиловому эфиру за счет того, что поверхность катализатора становится более основной. Поэтому далее модельные образцы готовили путем нанесения. Наряду с переходными элементами применяли соединения щелочных металлов, в данной работе это был оксид натрия – его содержание составляло от 1,5 до 3,0 мас.%. Концентрация переходных металлов и серебра также не превышала 8,0 мас.%.

Активность катализаторов исследовали в реакции разложения метанола в проточном режиме на мелкой фракции, при загрузке катализатора $\sim 0,02$ г объемная скорость потока составила ~ 90000 ч⁻¹. Выбор относительно небольшой навески обусловлен желанием избежать влияния на результаты измерений последовательных реакций по длине слоя катализатора. Небольшая навеска позволяет также использовать средние значения состава реакционной среды для оценки активности катализатора. Каталитические свойства образцов определяли, используя питательную газовую смесь, получаемую путем насыщения инертного газа-аргона парами метанола при температуре ~ 0 °С, концентрация метанола при атмосферном давлении при этом составляет $\sim 4,5$ об.%. При усложнении состава питательной смеси часть аргона замещали водородом, моно- и диоксидом углерода.

Опыты с анализом ИК спектров (ИКС) газовой смеси проводились в следующей последовательности: термостатированный реактор с катализатором продувался смесью $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$, реакционная смесь проходила камеру детектора ИК-спектрометра, где снималась интенсивность проходящего света в диапазоне частот от 500 до 4000 см⁻¹.

По результатам измерений строили зависимости в координатах «время эксперимента – интенсивность характеристической полосы поглощения» для метанола, формальдегида, диоксида углерода, водяного пара. Интенсивность полосы поглощения (ПП) метанола выводится как разница между интенсивностью ПП «холостого» опыта и интенсивностью этой же ПП при протекании каталитической реакции с переработкой метанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты изменения каталитической активности образцов ZnO/SiO_2 и $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, то есть активной композиции, не содержащей и содержащей оксид натрия в своем составе. За время опыта (~ 100 мин) производительность катализатора по формальдегиду постепенно увеличивается, а выделение водорода снижается. Степень переработки метанола также постепенно уменьшается. Наличие в составе катализатора щелочного металла существенно сокращает как время выхода на стационарный режим, так и количество выделяемого водорода. Мольное соотношение между формальдегидом и водородом у образца $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ к концу опыта составляет единицу, что соответствует стехиометрии маршрута дегидрирования метанола до формальдегида. В то же время переработка метанола еще превышает количество, необходимое для образования формальдегида, то есть он расходуется и на другие маршруты реакции.

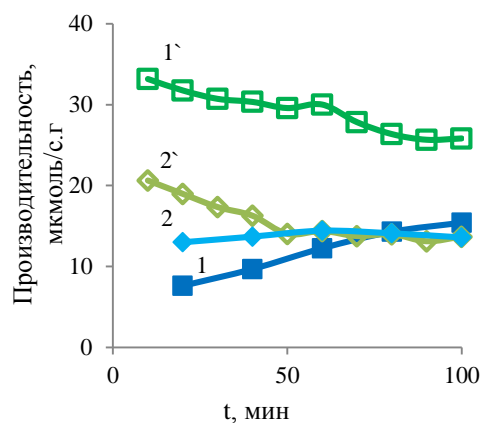
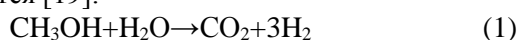


Рис. 1. Изменение производительности катализаторов ZnO/SiO_2 (1) и $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (2) по формальдегиду (1, 2) и водороду (1', 2') от времени пробегу при 500 °С
Fig. 1. Change in the productivity of ZnO/SiO_2 (1) and $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (2) catalysts for formaldehyde (1, 2) and hydrogen (1', 2') in the run time at 500 °С

Данные хроматографического и фотометрического анализов подтверждаются результатами ИКС. На рис. 2 представлены интенсивности полос

поглощения метанола и формальдегида при линейном подъеме температуры и последующей выдержке катализатора в протоке газовой смеси в течение 1 ч.

При температуре ~ 350 °С начинается заметное образование формальдегида, по достижении температуры в реакторе 500 °С переработка метанола начинает снижаться, тогда как концентрация формальдегида меняется несущественно. Наряду с формальдегидом в продуктах реакции фиксируется диоксид углерода, для которого с началом реакции наблюдается резкое увеличение концентрации ($\sim 0,04$ об.%), а затем двукратное снижение. Появление углекислоты может быть вызвано реакцией метанола с адсорбированной водой, которая быстро исчерпывается [19]:



Но в повторном опыте с этой же загрузкой катализатора концентрация CO_2 в реакционной смеси остается неизменной ($\sim 0,02$ об.%). Некоторые колебания температуры в реакторе, которые обуславливаются ручным регулированием, отражаются на степени переработки метанола и концентрации формальдегида. Небольшое повышение температуры приводит к увеличению степени переработки метанола, повышению концентрации формальдегида. При этом общая тенденция уменьшения степени переработки метанола от времени явно прослеживается. Эти колебания температуры приводят также к синхронному изменению концентрации диоксида углерода. Потому представляется, что маршрут с образованием углекислоты сопряжен с целевой реакцией получения формальдегида.

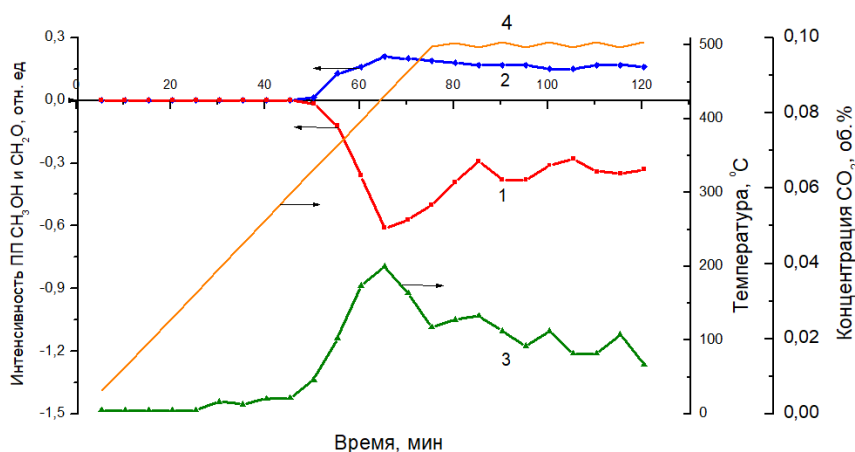


Рис. 2. Изменение активности катализатора $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ по данным ИКС при линейном подъеме температуры и выдержке при 500 °С в течение 1 ч, 1 – ПП метанола (1056 см^{-1}), 2 – ПП формальдегида (1745 см^{-1}), 3 – концентрация CO_2 на выходе из реактора, 4 – температура в слое катализатора

Fig. 2. The activity change of the $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ catalyst according to the IR data with a linear rise in temperature and exposure at 500 °С for an 1 h, 1 – AB methanol (1056 см^{-1}), 2 – AB formaldehyde (1745 см^{-1}), 3 – concentration of CO_2 at the reactor outlet, 4 – temperature in the catalyst bed

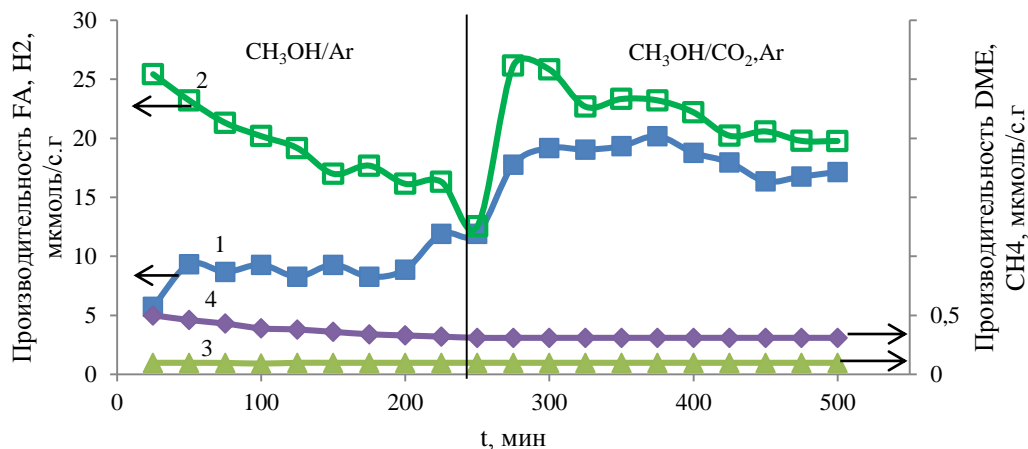
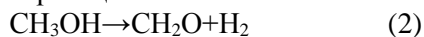


Рис. 3. Изменение производительности катализатора $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ по формальдегиду (1), водороду (2), диметилловому эфиру (3) и метану (4) от времени пробега при 500 °С и варьировании состава питательной смеси

Fig. 3. Change in the productivity of the $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ catalyst for formaldehyde (1), hydrogen (2), dimethyl ether (3) and methane (4) in the run time at 500 °С and variation in the feed mixture composition

За время испытания катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в течение ~ 4 ч степень переработки метанола постепенно уменьшается, количество выделяемого водорода также постепенно сокращается, а производительность по формальдегиду подрастает вплоть до достижения значения, равного выделению водорода, то есть мольного соотношения целевой реакции:



Добавление диоксида углерода в исходную газовую смесь после выхода катализатора на стационарный режим приводит к существенному росту его производительности по формальдегиду. Соответственно увеличивается концентрация водорода, причем на начальном этапе изменения состава газовой смеси выделение водорода существенно превышает концентрацию формальдегида (рис. 3). Очевидно, что при изменении состава питательной смеси состав углеводородных соединений на поверхности катализатора также меняется с переходом в новое стационарное состояние.

Производительность катализатора по диметиловому эфиру максимальна в начальный момент и далее быстро выходит на стационарный уровень работы с величиной примерно на два порядка ниже формальдегида. Концентрация метана остается на низком уровне неизменной в течение всего вре-

мени испытания катализатора. Таким образом, образование метана и диметилового эфира не может объяснить нестехиометрическое соотношение формальдегида, водорода и переработанного метанола в период формирования стационарной активности катализатора.

Модельные образцы, содержащие серебро – $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$, принципиально не изменяют характера развития каталитических свойств по времени после подачи питательной газовой смеси. Хотя в ряде работ отмечается синергетический эффект для нанокмозитов $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ZnO}$, выражающийся в значительном улучшении их каталитических свойств в микробиологических реакциях [20]. Начальная высокая переработка метанола постепенно снижается, и вместе с этим уменьшается выделение водорода и увеличивается производительность катализатора по формальдегиду. Прекращение подачи диоксида углерода несколько снижает выход формальдегида, причем выделение водорода при этом увеличивается, очевидно, в результате перестройки структуры поверхностных углеводородов (рис. 4). Концентрации диметилового эфира и метана в продуктах реакции находятся на низком уровне, хотя начальная производительность по метану оказывается довольно высокой, что характерно для катализаторов, содержащих только серебро.

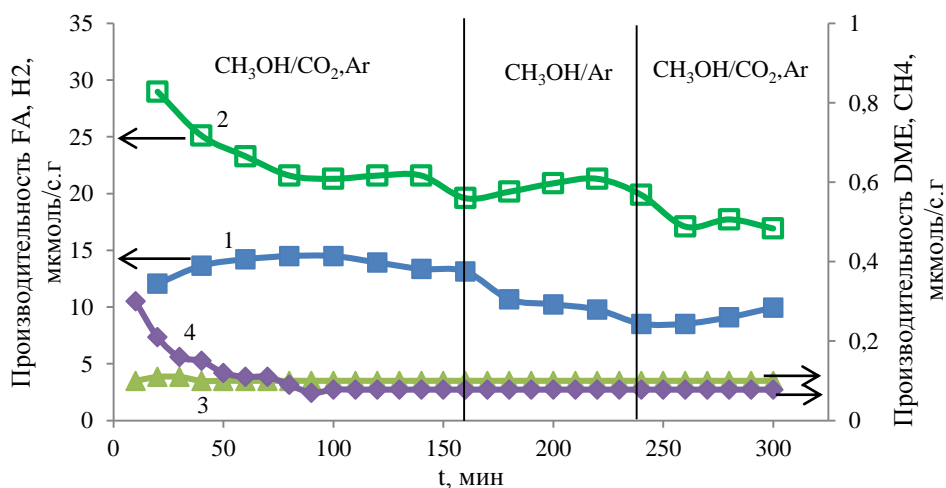


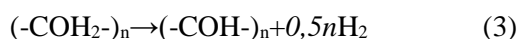
Рис. 4. Изменение производительности катализатора $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ по формальдегиду (1), водороду (2), диметиловому эфиру (3) и метану (4) от времени пробегу при 500°C и варьировании состава питательной смеси

Fig. 4. Change in the productivity of the catalyst $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ for formaldehyde (1), hydrogen (2), dimethyl ether (3) and methane (4) in the run time at 500°C and variation in the feed mixture composition

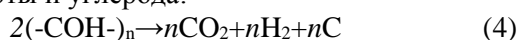
По окончании испытаний на поверхности катализатора методами элементного анализа количественно определяются углерод, кислород и водород, соотношение между которыми соответствует формуле: $\{\text{COH}_n \text{ (} n=1-2)\}$ [21]. Последовательность

превращений метанола можно представить следующим образом. Молекула метанола на каталитически активной поверхности постепенно теряет водород, образуя метокси- $\{\text{CH}_3\text{O}-\}$, формильные группы

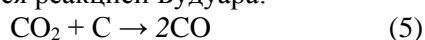
{-CH₂O-}, которые затем рекомбинируются с образованием диметилового эфира, метилформиата, а также поверхностных олигомерных оксиметиленовых соединений (типа параформа). Соотношение между продуктами определяется скоростью реакции по конкретному маршруту и зависит от типа катализатора и состава питательной смеси. Поверхностный параформ дегидрируется с образованием углеводородов с пониженным количеством водорода:



которые далее могут разлагаться с образованием углекислоты и углерода:

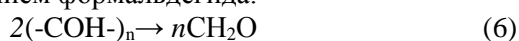


Взаимодействие диоксида углерода с углеродом описывается реакцией Будуара:



Значение константы равновесия для нее при температуре 500 °С составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ МПа, чему соответствует степень превращения CO₂ $\sim 80\%$, однако заметной концентрации монооксида углерода в реакционной смеси не обнаруживается.

В течение опыта (до 5 ч) заметного подавления активности катализатора выделяющимся углеродом не наблюдалось. Более того, на начальном этапе подачи питательной смеси имеет место рост активности в отношении формальдегида, то есть образующиеся на поверхности углеводороды необходимы в качестве элементов каталитического центра. Можно представить процесс разложения поверхностных гидроксометиленовых олигомеров с выделением формальдегида:



То есть гидроксометиленовые олигомеры могут разлагаться по двум конкурирующим маршрутам с образованием формальдегида или углерода. Такой механизм, в общем, подпадает под классификацию А.Я. Розовского, где каталитическая реакция поддерживает определенную концентрацию активных центров, не позволяя промежуточному соединению перейти в тупиковое для катализа соединение [22].

Таким образом, можно полагать, что диоксид углерода, как продукт разложения поверхностных оксиметиленовых соединений, оказывает влияние на скорость каталитической реакции путем сохранения определенной концентрации поверхностных углеводородов, которые необходимы в качестве элемента активного каталитического центра.

Разбавление питательной смеси водородом, который является продуктом целевой реакции, в общем, снижает скорость образования формальдегида.

Влияние монооксида углерода на производительность катализатора оказывается более сложным и зависит как от состава катализатора, так и температурного диапазона его эксплуатации.

ВЫВОДЫ

Время выхода на стационарный режим работы нанесенных катализаторов, содержащих оксиды цинка, меди, серебра и натрия, в реакции дегидрирования метанола существенно зависит от концентрации натрия и составляет от 1 до 5 ч.

Наряду с протеканием целевой реакции – получением формальдегида, также происходит постепенное зауглероживание поверхности катализатора через образование промежуточных оксиметиленовых олигомеров.

Положительное влияние диоксида углерода в реакционной смеси может заключаться в снижении интенсивности маршрута разложения оксиметиленовых олигомеров до углерода и увеличении таким образом скорости сопряженной реакции образования формальдегида.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Усачев Н.Я., Круковский И.М., Канаев С.А.** Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид. *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 6. С. 411-427. **Usachev N.Ya., Krukovsky I.M., Kanaev S.A.** Non-oxidative dehydrogenation of methanol into formaldehyde. *Neftekhimiya*. 2004. V. 44. N 6. P. 411-427 (in Russian).
2. **Zhang R., Sun Y., Peng S.** In situ FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst. *Fuel*. 2002. N 81. P. 1619-1624. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00085-6.
3. **Sakata Y., Domen K., Maruya K., Onishi T.** Decomposition of methanol over oxidized and reduced copper surfaces studied by double modulation Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 35. P. 363-370. DOI: 10.1016/0169-4332(89)90018-4.
4. **Music A., Batista J., Levec J.** Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO₂ based catalyst, zeolites and phosphates. *Appl. Catal.* 1997. N 165. P. 115-131. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00195-6.
5. **Abd El-Aziz A.Said, Mohamed Abd El-Aal.** Direct dehydrogenation of methanol to anhydrous formaldehyde over Ag₂O/Al₂O₃ nanocatalysts at relatively low temperature. *Res. Chem. Intermed.* 2017. V. 43. P. 3205-3217. DOI: 10.1007/s11164-016-2820-4.
6. **Merko M., Busser G. W., Muhler M.** Non-oxidative Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde over Bulk β -Ga₂O₃. *ChemCatChem*. 2022. V. 14. N 13. P. 202-208. DOI: 10.1002/cctc.202200258.

7. **Бровко Р.В., Михайлов С.П., Мышинский А.С., Лакина М.Е., Долуда В.Ю.** Каталитическая трансформация метанола на цеолите H-ZSM в условиях микро структурированных потоков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 67-73.
Brovko R.V., Mikhailov S.P., Myshinsky A.S., Lakina M.E., Doluda V.Yu. Catalytic transformation of methanol on H-ZSM zeolite under micro-structured flow conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 67-73 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6492.
8. **Ren L.P., Dai W.L., Cao Y., Fan K.N.** Novel highly active Ag-SiO₂-MgO catalysts used for direct dehydrogenation of methanol to anhydrous formaldehyde. *Catal. Lett.* 2003. V. 85. P. 81-85.
9. **Ren L.P., Dai W.L., Cao Y.** Direct dehydrogenation of methanol to formaldehyde over pre-treated polycrystalline silver catalyst. *Catal. Lett.* 2005. V. 99. N 1-2. P. 83-87. DOI: 10.1007/s10562-004-0780-6.
10. **Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Французова Н.А.** Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода. *Вестн. МИТХТ.* 2009. Т. 4. № 4. С. 60-70.
Tretyakov V.F., Polov A.M., Frantsuzova N.A. Study of conjugated catalytic dehydrogenation of methanol into formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide. *Vestn. MITKHT.* 2009. V. 4. N 4. P. 60-70 (in Russian).
11. **Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Тальшинский Р.М.** Влияние диоксида углерода на процесс сопряженного дегидрирования метанола. *ДАН Респ. Таджикистан.* 2008. Т. 52. № 2. С. 124-130. **Tretyakov V.F., Polov A.M., Talyshinsky R.M.** Influence of carbon dioxide on the process of conjugated dehydrogenation of methanol. *DAN Rep. Tadjikistan.* 2008. V. 52. N 2. P. 124-130 (in Russian).
12. **Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N.** High-temperature reaction of SiO₂ with methanol: Nucleophilic assistance of some N-unsubstitutedbenzazoles. *J. Catal.* 2013. N 456. P. 159-167. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.001.
13. **Said A.E., Goda M.N.** Superior catalytic performance of Ca-MoO₄ catalyst in direct dehydrogenation of methanol into anhydrous formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 703. P. 44-51. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.05.009.
14. **Baranowski C.J., Brandon J., Bahmanpour A.M., Kröcher O.** Grafting of Alkali Metals on Fumed Silica for the Catalytic Dehydrogenation of Methanol to Formaldehyde. *ChemCatChem.* 2021. V. 13. N 17. P. 3864-3877. DOI: 10.1002/cctc.202100685.
15. **Zaza P., Randall H., Doepper R.** Dynamic kinetics of catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Catal. Today.* 1994. N 20. P. 325-334. DOI: 10.1016/0920-5861(94)80129-0.
16. **Zawadzki J., Azambre B., Heintz O.** IR study of the adsorption and decomposition of methanol on carbon surfaces and carbon-supported catalyst. *Carbon.* 2000. N 38. P. 509-515. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00130-X.
17. **Морозов Л.Н., Котова К.Е., Смирнов А.И., Уменушкина С.И.** Дегидрирование метанола до формальдегида на нанесенных катализаторах ZnO·CuO·K₂O/SiO₂. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 13-16.
Morozov L.N., Kotova K.E., Smirnov A.I., Umenushkina S.I. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde on deposited catalysts ZnO·CuO·K₂O/SiO₂. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 4. P. 13-16 (in Russian).
18. **Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е.** Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150.
Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132-150 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
19. **Шлегель Л., Гутшик Д., Розовский А.Я.** Разложение метанола на Cu-содержащих катализаторах синтеза метанола. *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. № 4. С. 1000-1003.
Shlegel L., Gutshik D., Rozovsky A.Ya. Decomposition of methanol on Cu-containing catalysts for methanol synthesis. *Kinet. Catal.* 1990. V. 31. N 4. P. 1000-1003.
20. **Yazdi M., Nourbakhsh F., Mashreghi M.** Ultrasound-based synthesis of ZnO·Ag₂O₃ nanocomposite: characterization and evaluation of its antimicrobial and anticancer properties. *Research on Chemical Intermediates.* 2021. V. 47. P. 1285-1296. DOI: 10.1007/s11164-020-04355-w.
21. **Морозов Л.Н., Тимошин Е.С., Смирнова Е.А., Батанов А.А.** Изменение активности катализаторов CuO·ZnO·K₂O/SiO₂ при формировании в процессе дегидрирования метанола до формальдегида. *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 8. С.1024-1028.
Morozov L.N., Timoshin E.S., Smirnova E.A., Batanov A.A. Change in the activity of catalysts of SiO·ZnO·K₂O/SiO₂ during the formation of methanol dehydrogenation to formaldehyde. *Zurn. Prikl. Khim.* 2016. V. 89. V. 8. P. 1024-1028 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427216080097.
22. **Розовский А.Я.** Катализатор и реакционная среда. М.: Наука. 1988. 304 с. **Rozovsky A.Ya.** Catalyst and reaction medium. М.: Nauka. 1988. 304 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 25.10.2023

Принята к опубликованию 20.12.2023

Received 25.10.2023

Accepted 20.12.2023