

УДК 661.727.1

[0000-0001-7113-9892] **В. М. Вязовик**, *д.т.н., доцент*

e-mail: v.viazovyk@chdtu.edu.ua

Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ФОРМАЛЬДЕГІДУ І МЕТАНОЛУ ЕЛЕКТРОННИМ КАТАЛІЗОМ

З кожним роком у промисловості все більше відбувається заміна неорганічних матеріалів на органічні полімери, для виготовлення яких використовуються метанол і формальдегід. Існуючі методи є досить складними й енергоємними. Тому одним із перспективних напрямів дослідження є розробка методів прямого отримання цих сполук шляхом неповного окиснення метану. Для цього пропонується використовувати низькотемпературну плазму бар'єрного розряду в зоні гетерогенного розряду. Це дає можливість підвищити ступінь окиснення метану до метанолу і формальдегіду з 10 % до майже 50 % при відносно невисоких енергетичних витратах.

Ключові слова: метан, формальдегід, метанол, електронний каталіз, окиснення.

Вступ. З кожним роком у промисловості все більше відбувається заміна неорганічних матеріалів на органічні полімери. Так, у різних галузях промисловості замість металів використовуються полімерні матеріали, замість неорганічних клеїв і в'язучих матеріалів – органічні. В зв'язку з цим значно збільшується кількість органічних речовин, що випускаються сучасною хімічною промисловістю. Одними з таких речовин є формальдегід і метанол.

Основна частина формальдегіду використовується для виробництва фенолформальдегідних, карбамідоформальдегідних і меламінформальдегідних смол, які далі йдуть на виробництво ДСП, фанери і меблів. Також із них виробляють формувальні матеріали. Отримані смоли знаходять застосування як допоміжні реагенти у текстильній та шкіряній промисловості, при виробництві гуми і цементу. Невелика частка карбамідоформальдегідних смол використовується для отримання спінених пластмас [1].

Приблизно 40 % виробленого формальдегіду витрачається на виробництво інших хімікатів. У цьому сенсі він є цінним одновуглецевим «будівельним блоком». Його застосовують у виробництві бутандіолу-1,4, триметилпропану, неопентилгліколю, пентаеритриту, уротропіну. Також формальдегід використовується для отримання нітрлотриоцтової кислоти і ЕДТА. Все більше зростає потреба в метилендифенілдіізоціанаті. Формальдегід є важливою складовою в синтезі барв-

ників, дублячих засобів, ліків, ароматизаторів, парфумерії та ін. [1].

Безпосереднє застосування знаходить лише дуже мала частина формальдегіду. Він використовується як інгібітор корозії, в поліруванні дзеркал і гальванопокриттях, у виробництві друкованих схем і для проявлення плівки. Більша частина формальдегіду витрачається на медичні цілі: для консервації біологічних матеріалів і дезінфекції. Як антимікробний реагент формальдегід має широкий спектр застосування, хоча й виявляє деякі побічні ефекти. З другого боку, альтернативні речовини мають ще більш небезпечні побічні ефекти, і вони не так детально досліджені.

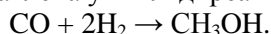
Метанол також широко використовується в промисловості. В першу чергу, це досить поширений розчинник. В органічному синтезі метанол застосовують для випуску формальдегіду, формаліну, оцтової кислоти і ряду ефірів, ізопрену та ін. Найбільша його кількість використовується для отримання формальдегіду.

Велика кількість метанолу використовується як присадка для автомобільних палив. В ряді країн Євросоюзу і в Росії метанол все більше використовується для синтезу диметилового ефіру, який потім використовується як екологічний заміник дизельного пального.

Сучасний стан виробництва формальдегіду і метанолу. Відомо кілька способів отримання метанолу: суха перегонка деревини і лігніну, термічний розклад солей мурашиної кислоти, синтез із метану через метилхлорид з подальшим омиленням, неповне

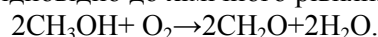
окиснення метану і отримання з синтез-газу [2]. Спочатку в промисловості було освоєно метод отримання метанолу сухою перегонкою деревини, але згодом він втратив своє промислове значення. Сучасне виробництво метанолу з монооксиду вуглецю і водню вперше було здійснено в Німеччині компанією BASF у 1923 р. Процес проводився під тиском 10-35 МПа на цинкхромовому каталізаторі (ZnO/Cr_2O_3) при температурі 320-450°C [2]. Згодом поширення набув синтез метанолу на мідьмісних каталізаторах, промотованих цинком, хромом та ін., при 200-300°C і тиску 5-10 МПа, розроблений в Англії. Сучасний промисловий метод отримання – синтез з оксиду вуглецю (II) і водню на мідьцинковому оксидному каталізаторі при температурі 250 °C і тиску 7 МПа.

Схема механізму каталітичного виробництва метанолу складна [2] і сумарно може бути представлена у вигляді реакції

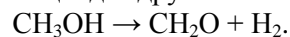


Синтез формальдегіду проводиться в промисловості каталітичним окисненням метанолу. Найбільш поширеними каталізаторами є металічне срібло (в присутності кристалів срібла) або суміш оксидів заліза і молібдену чи ванадію. Звичайно використовуювані у «процесі формокса» метанол і кисень вступають у реакцію приблизно при 250-400°C у присутності оксиду заліза в поєднанні з моліб-

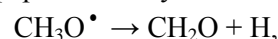
деном і/або ванадієм для отримання формальдегіду відповідно до хімічного рівняння



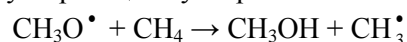
Каталізатор на основі срібла зазвичай працює при вищій температурі, близько 650°C. Дві хімічні реакції на ньому одночасно виробляють формальдегід: це реакція, показана вище, і реакція дегідрування



Відомий спосіб прямого синтезу формальдегіду з метану [2]. Так, А. А. Манташян і Н. Р. Хачатурян [3-8], користуючись механізмом окиснення метану, за яким метанол і формальдегід утворюються за конкуруючими реакціями метоксильних радикалів, провели дослідження по перетворенню метану в метанол та формальдегід при різних температурах і співвідношенні $CH_4:O_2$. Згідно з цим механізмом пониження температури робить більш сильну гальмівну дію на елементарні реакції утворення формальдегіду



конкурує з реакцією утворення метанолу



через значно більшу енергію активації. Однак при зниженні температури процес, через важкість ініціювання, уповільнюється в цілому і стає неефективним.

У таблицях 1 і 2 наведено деякі результати їх досліджень при різних температурах.

Таблиця 1 – Вихід продуктів окиснення суміші $CH_4:O_2=1:2$ [3-8]

| Температура, °C | Парціальні тиски продуктів реакції, мм рт. ст. | | | | | Ступінь використання метану, % |
|-----------------|---|----------|-------|------|--------|--------------------------------|
| | CH_2O | CH_3OH | H_2 | CO | CO_2 | |
| кімнатна | 0,05 | 0,038 | 0,013 | 2,2 | 0,4 | 7,5 |
| 350 | 0,05 | 0,04 | 0,013 | 2,03 | 0,38 | 8 |
| 400 | 0,051 | 0,05 | 0,014 | 2,9 | 0,4 | 8,75 |
| 450 | 0,052 | 0,063 | 0,014 | 3,6 | 0,5 | 10 |
| 475 | 0,075 | 0,0825 | 0,014 | 4 | 0,6 | 12,5 |
| 500 | 0,12 | 0,052 | 0,024 | 5,7 | 1,5 | 18,7 |

Таблиця 2 – Вихід продуктів окиснення суміші $CH_4:O_2$ при температурі 500°C [3-8]

| Співвідношення $CH_4:O_2$ | Парціальні тиски продуктів реакції, мм рт. ст. | | | | | Ступінь використання метану, % |
|---------------------------|---|----------|-------|-----|--------|--------------------------------|
| | CH_2O | CH_3OH | H_2 | CO | CO_2 | |
| 1:0,5 | 0,05 | 0,12 | 0,02 | 2,5 | 1,5 | 2,4 |
| 1:1 | 0,1 | 0,22 | 0,06 | 3,2 | 4 | 2,3 |
| 1:2 | 0,12 | 0,18 | 0,06 | 7,5 | 4,5 | 1,5 |

Усі ці результати вказують на досить низький ступінь використання метану. Тому

цей метод досі не набув значного поширення в промисловості. Отже, виникла потреба в

електронно-каталітичному синтезі формальдегіду і метанолу, збільшенні теплотворної здатності палива.

Методи дослідження. Як процес синтезу формальдегіду і метанолу здійснювався на установці, що складалася з блока розрядників (одного чи декількох залежно від потреб) і трубчастой печі, в якій знаходиться каталізатор, та холодильника.

Аналіз вмісту формальдегіду і метанолу проводили хроматографічним методом. У кожному газоподібному паливі завжди присутні пари води і вуглекислого газу. Їх вміст залежить від пори року, джерела газоподібного палива (родовище, газосховище), способу його транспортування (газова магістраль, ємності) та їх поєднання. Крім того, на великій кількості котлоагрегатів використовується для зменшення токсичних викидів в атмосферу рецикл димових газів у паливну систему. Тому були проведені дослідження з рівним складом початкової суміші і способами обробки.

Обговорення результатів дослідження. Результати досліджень подано в таблиці 3. Як видно з таблиці, залежно від способу активації, складу суміші, що обробляється, і каталізатора, вихід формальдегіду та метилового спирту є різним. Найбільший вихід формальдегіду досягається при обробці чистого метану в розряді, тобто створенні радикалів CH_3^\bullet з подальшим додаванням парів води і вуглекислого газу (в результаті радикали CH_3^\bullet взаємодіють з парами води) чи суміші метану з парами води в розряднику (створення суміші радикалів CH_3^\bullet і HO^\bullet) з подальшим додаванням вуглекислого газу на залізохромовому каталізаторі. На інших каталізаторах при тому ж способі обробки вихід формальдегіду зменшується. Найменший вихід спостерігається при обробці метану і парів води в розряді, потім змішується з вуглекислим газом на хромоцинковому каталізаторі.

Таблиця 3 – Результати синтезу формальдегіду та метанолу з використанням електронного каталізу [9]

| Умови (склад и спосіб обробки) | Каталізатор | Температура, °С | Вихід формальдегіду, мг | Вихід метанолу, мг |
|--|----------------|-----------------|-------------------------|--------------------|
| 1. Суміш метану з вуглекислим газом та парами води в розряді | Залізохромовий | 350 | 890,2 | 92,47 |
| 2. Метан в розряді, потім змішується з вуглекислим газом і парами | Залізохромовий | 350 | 1112,7 | 132,15 |
| 3. Метан і пари води в розряді, потім змішуються з вуглекислим газом | Залізохромовий | 350 | 1086 | 354,8 |
| 4. Метан і пари води в розряді, потім змішуються з вуглекислим газом | Залізохромовий | 450 | 1516 | Не проводилися |
| 5. Суміш метану з вуглекислим газом та парами води в розряді | Хромовий | 350 | 586 | 156,27 |
| 6. Суміш метану з вуглекислим газом та парами води в розряді | Хромоцинковий | 350 | 849 | 390,4 |
| 7. Метан і пари води в розряді, потім змішуються з вуглекислим газом | Хромоцинковий | 350 | 280 | 30,65 |
| 8. Суміш парів води і метан – в першому розряднику, суміш вуглекислого газу і парів води – в другому, потім обидва потоки змішуються | Хромоцинковий | 350 | 916 | 66,35 |
| 9. Метан – в першому розряднику, суміш парів води і вуглекислий газ – в другому, потім обидва потоки змішуються | Хромоцинковий | 350 | 696 | Не проводилися |
| 10. Метан – в першому розряднику, вуглекислий газ – в другому, потім обидва потоки змішуються | Хромоцинковий | 350 | 301 | Не проводилися |

Максимальний вихід формальдегіду досягався на залізохромовому каталізаторі при паралельній обробці суміші води і метану в одному розряднику (тобто створення суміші

радикалів CH_3^\bullet і HO^\bullet) і вуглекислого газу – в другому (створення суміші CO , CO_2 і атомарного кисню).

Аналізуючи вихід метанолу за результатами досліджень, наведених у таблиці 3, видно, що, незалежно від складу каталізатора, складу початкової суміші і способу обробки суміші, вихід метанолу значно нижчий, ніж вихід формальдегіду за тих же умов. Вихід метанолу не перевищує або не дуже відрізняється від 10 % від виходу формальдегіду. Лише при проведенні при температурі 350°C синтезу на залізо-хромовому каталізаторі і при обробці метану з парами води та вуглекислим газом в зоні розряду, метану з парами води в зоні розряду з додаванням потім вуглекислого газу і на хромовому каталізаторі при обробці суміші метану з вуглекислим газом вихід метанолу значно вищий, ніж 10 % і становить відповідно 46, 32,67 і 26,67 %. Однак в останньому випадку вихід формальдегіду також є низьким. Такий низький вихід формальдегіду підтверджується літературними даними [4; 5; 6; 7; 8] – при температурах 350°C і вище, тиску, близькому до атмосферного, синтез метанолу дуже низький і не перевищує 10 % від виходу формальдегіду. Вихід же метанолу більше 10 % у трьох випадках дослідів можна пояснити наявністю в каталізаторі хрому, який відноситься до металів з високою каталітичною активністю в реакціях дегідратації, і тим, що процес проходив при температурі 350°C .

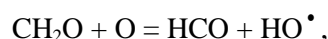
Виходячи з результатів досліджень, було продовжено дослідження утворення формальдегіду при різних умовах процесу і складі каталізаторів.

Згідно з результатами аналізів, що проводяться Київгазом [10], природний газ містить насичені вуглеводні (метан, етан, пропан тощо), азот, діоксид сірки, кисень.

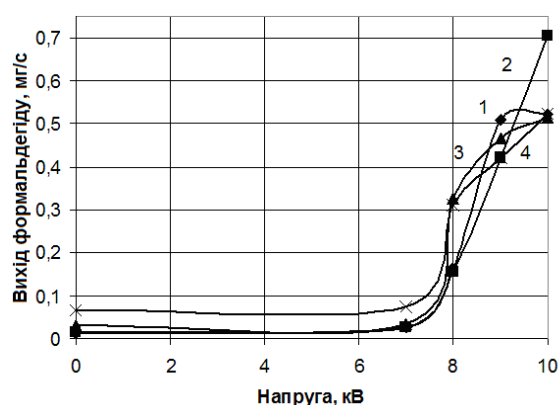
Згідно з цими даними в природному газі високий вміст вуглекислого газу (особливо взимку, коли газ постачається в газову магістраль країни не з основної магістралі поставок природного газу, а з газового сховища, де відбувається значне накопичення вуглекислого газу завдяки високим тискам у сховищі), що дає змогу додатково не вводити вуглекислий газ при синтезі формальдегіду і метанолу.

На рисунках 1-6 зображено результати досліджень виходу формальдегіду при різних складах газу, температурах і часі контакту. На рисунках 1, 2 представлені залежності виходу формальдегіду від напруги на каталізаторі X18H10T при різних температурах, різному складі газу і часі контакту 0,434 с. На рисунках 3, 4 представлено ступінь використання метану при синтезі формальдегіду при тому ж часі контакту і складах газу.

Як видно з рисунків 1, 2, на утворення формальдегіду суттєво впливає склад газової суміші. Найменший вихід формальдегіду спостерігається при використанні чистого природного газу. При додаванні до природного газу кисню відбувається збільшення виходу формальдегіду при напругах, менших 10 кВ. Але при напрузі 8 кВ концентрація формальдегіду зрівнюється з концентрацією при використанні чистого природного газу. Це пояснюється утворенням у зоні розряду надлишку атомарного кисню, що зменшує вихід формальдегіду за рахунок переважання реакції

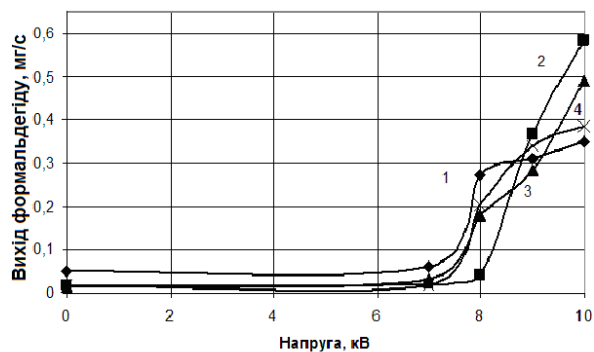


константа швидкості якої має порядок 11.



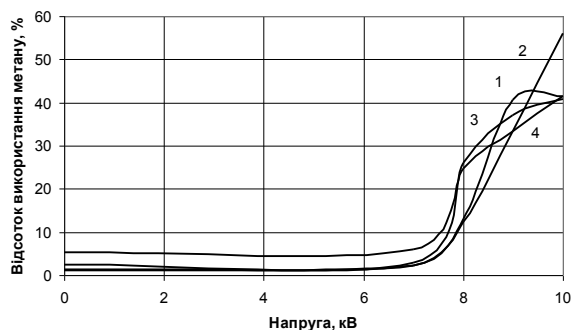
- 1 – суміш природного газу і повітря;
- 2 – суміш природного газу, парів води і повітря;
- 3 – суміш природного газу і води;
- 4 – чистий природний газ

Рисунок 1 – Залежність виходу формальдегіду при температурі 400°C і часі контакту 0,434 с



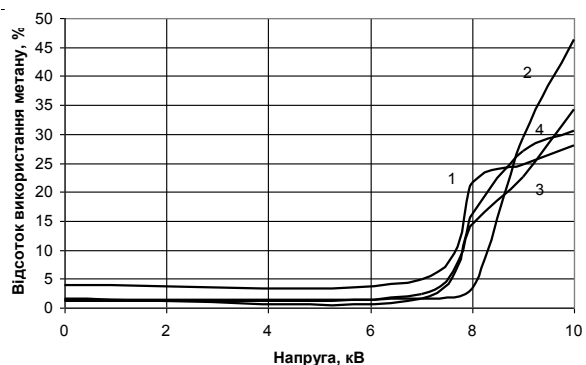
1 – суміш природного газу і повітря;
 2 – суміш природного газу, парів води і повітря;
 3 – суміш природного газу і води;
 4 – чистий природний газ

Рисунок 2 – Залежність виходу формальдегіду при температурі 350 °С і часі контакту 0,434 с



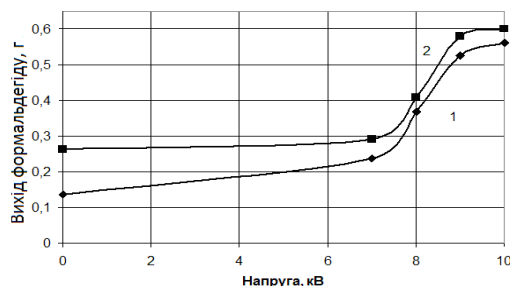
1 – суміш природного газу і повітря;
 2 – суміш природного газу, парів води і повітря;
 3 – суміш природного газу і води;
 4 – чистий природний газ

Рисунок 3 – Залежність ступеня використання метану при утворенні формальдегіду при температурі 400 °С і часі контакту 0,434 с



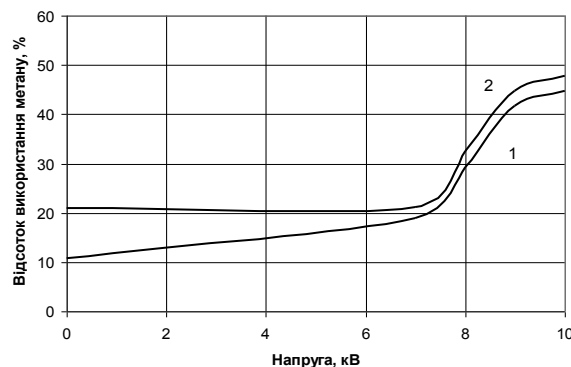
1 – суміш природного газу і повітря;
 2 – суміш природного газу, парів води і повітря;
 3 – суміш природного газу і води;
 4 – чистий природний газ

Рисунок 4 – Залежність ступеня використання метану при утворенні формальдегіду при температурі 350 °С і часі контакту 0,434 с



1 – суміш метану і повітря;
 2 – суміш метану, парів води і повітря

Рисунок 5 – Залежність виходу формальдегіду в газовій фазі від напруги при температурі 400 °С і часі контакту 0,173 с



1 – суміш метану і повітря;
 2 – суміш метану, парів води і повітря

Рисунок 6 – Залежність ступеня використання метану при синтезі формальдегіду від напруги при температурі 400 °С і часі контакту 0,173 с

При додаванні парів води вихід формальдегіду поступово збільшується і при напрузі 10 кВ досягає таких же значень, що і при використанні чистого природного газу. Це пояснюється нестачею радикалів HO^\bullet при взаємодії метану, з якими утворюється формальдегід.

Одночасне додавання до чистого природного газу парів води і кисню приводить до значного збільшення виходу формальдегіду, в якому ступінь використання метану найбільша і при температурі 400°C досягає майже 56 %. При інших складах газу ступінь використання значно нижчий, але при напрузі 10 кВ і температурі процесу 400°C цей ступінь використання більший 40 %, тоді як без розряду він не перевищує 5 %.

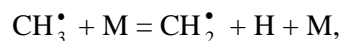
З усіх цих результатів видно, що концентрація вуглекислого газу (близько 1,7 % об), що входить до складу чистого природного газу, достатня для утворення формальдегіду.

Як вже зазначалося при описі таблиці 1, на процес суттєво впливає температура процесу. Так, при її збільшенні збільшується вихід формальдегіду, що підтверджується літературними даними [4; 5; 6; 7; 8]. На рисунку 5 зображено залежності синтезу формальдегіду від напруги на каталізаторі X18H10T при температурі 400 °С і часі контакту 0,173 с. На рисунках 4-6 показано відсотки використання метану при синтезі формальдегіду при тому ж часі контакту.

Як видно з рисунка 6, при збільшенні напруги відбувається збільшення концентрації в обох сумішах. При додаванні парів води до суміші метану і повітря відбувається збільшення виходу формальдегіду завдяки збільшенню концентрації радикалів HO^\bullet , який потім, реагуючи з металічним та іншими радикалами, утворює формальдегід. Аналогічна картина спостерігається і при аналізі зміни відсотка використання метану при синтезі формальдегіду.

Усі ці результати свідчать про збільшення утворення радикалів CH_3^\bullet та електронно-каталітичну інтенсифікацію окиснювальних процесів.

При аналізі впливу часу перебування в зоні розряду газової суміші видно, що при часі контакту 0,173 с вихід формальдегіду менший, ніж 0,434 с. Це пояснюється тим, що при часі 0,173 с більш інтенсивно проходить у зоні розряду завдяки надлишку енергії реакція



константа реакції якої має порядок 16.

У таблиці 4 наведено значення виходу формальдегіду, ступеня використання метану та витрат електроенергії при отриманні 1 г формальдегіду при різних складах газу, які були отримані на основі результатів лабораторних досліджень. Як видно з таблиці 3, при збільшенні напруги розряду, що, в свою чергу, збільшує вихід формальдегіду і ступінь використання метану, витрати електроенергії зменшуються.

Так, найбільші витрати електроенергії на 1 г формальдегіду при напрузі 10 кВ спостерігаються для процесу отримання формальдегіду із чистого природного газу при температурі 350 °С і часі контакту 0,173 с, найменші – при температурі 400 °С із суміші природний газ+пари води+повітря.

Таблиця 4 – Витрати електроенергії при отриманні 1 г формальдегіду

| Напруга, кВ | Вихід формальдегіду, мг | Ступінь використання метану, % | Витрати електроенергії на 1 г формальдегіду, кВт·год |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Температура 400°С, метан+повітря | | | |
| 7 | 0,028 | 2,22 | 68,58 |
| 8 | 0,163 | 12,95 | 11,78 |
| 9 | 0,51 | 40,5 | 3,77 |
| 10 | 0,521 | 41,4 | 3,69 |
| Температура 400°С, метан+повітря+вода | | | |
| 7 | 0,027 | 2,15 | 71,12 |
| 8 | 0,156 | 12,4 | 12,31 |
| 9 | 0,42 | 33,36 | 4,57 |
| 10 | 0,704 | 55,9 | 2,73 |
| Температура 400°С, метан+вода | | | |
| 7 | 0,035 | 2,78 | 54,86 |
| 8 | 0,327 | 25,97 | 5,87 |
| 9 | 0,467 | 37,1 | 4,11 |
| 10 | 0,514 | 40,83 | 3,74 |
| Температура 400°С, метан із балону | | | |
| 7 | 0,074 | 5,88 | 25,95 |
| 8 | 0,311 | 24,7 | 6,17 |
| 9 | 0,42 | 33,36 | 4,57 |
| 10 | 0,521 | 41,38 | 3,69 |

Закінчення таблиці 4

| Температура 350°C, метан+повітря | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| 7 | 0,019 | 1,51 | 101,1 |
| 8 | 0,204 | 16,2 | 9,41 |
| 9 | 0,34 | 27 | 5,65 |
| 10 | 0,384 | 30,5 | 5 |
| Температура 350°C, метан+вода+повітря | | | |
| 7 | 0,02 | 1,59 | 96,01 |
| 8 | 0,043 | 3,42 | 44,46 |
| 9 | 0,37 | 29,4 | 5,2 |
| 10 | 0,584 | 46,39 | 3,3 |
| Температура 350°C, метан+вода | | | |
| 7 | 0,031 | 2,46 | 30,97 |
| 8 | 0,181 | 14,38 | 7,06 |
| 9 | 0,285 | 22,64 | 6,74 |
| 10 | 0,49 | 38,9 | 5,41 |
| Температура 350°C, метан із балону | | | |
| 7 | 0,062 | 4,93 | 25,95 |
| 8 | 0,272 | 21,61 | 6,17 |
| 9 | 0,311 | 24,7 | 4,57 |
| 10 | 0,35 | 27,8 | 3,69 |

Усе це пояснюється, в першу чергу, складом газу. Як видно з таблиці 3, до чистого газу входять в основному (на 96,6 % об. станом на 25.06.2014, коли проводилися дослідження) вуглеводні, тоді як вміст кисневмісних сполук дуже малий (близько 1,6 % об.) і це в основному вуглекислий газ, що значно зменшує вихід кисневмісних радикалів HO^\bullet і HO_2^\bullet , які відіграють згідно з хімізмом реакцій окиснення метану [11] суттєву роль в утворенні формальдегіду. Тому додавання до природного газу парів води і повітря (як джерела кисню) збільшує утворення радикалів HO^\bullet і HO_2^\bullet . Склад газу суттєво не впливає на електричні характеристики газової суміші, а впливає лише на процес утворення формальдегіду. Електричні характеристики газової суміші визначає наявність метану (понад 90 % об.). Додавання ж інших газів не може вплинути на ці характеристики.

Найбільший вихід формальдегіду і, в свою чергу, ступінь використання метану спостерігається при утворенні формальдегіду із суміші метан+повітря+пари води при температурі 400 °C і досягається при напрузі 10 кВ 0,704 мг (ступінь використання метану – 55,9 %). При зменшенні температури до 350°C вихід формальдегіду зменшується до 0,384 мг (ступінь використання метану – 46,39 %). При

утворенні формальдегіду із сумішей, які не містять пари води, вихід формальдегіду, а отже, і ступінь використання метану зменшуються – найменші для суміші метан+повітря. Чистий газ із балону має більший вихід формальдегіду, ніж із суміші метан+повітря.

Так само впливає і температура процесу. При збільшенні температури збільшується вихід формальдегіду, що, в свою чергу, зменшує питомі витрати електроенергії завдяки більшій іонізації газу.

Висновок. При дослідженні утворення формальдегіду і метанолу в зоні електронного каталізу було встановлено:

- залежно від способу активації і вмісту суміші, що обробляється, та каталізатора вихід формальдегіду є різним. Найбільший вихід формальдегіду досягається при обробці чистого метану в розряді, тобто при утворенні радикалів CH_3^\bullet , з подальшим додаванням парів води і вуглекислого газу (в результаті взаємодії радикала CH_3^\bullet з парами води) чи суміші метану з парами води в розряднику (створення суміші радикалів CH_3^\bullet і HO^\bullet) з подальшим додаванням вуглекислого газу на залізохромовому каталізаторі. На інших каталізаторах при тому ж способі обробки вихід формальдегіду зменшується. Найменший вихід спостерігається при обробці метану і парів води в

розряді, потім змішується з вуглекислим газом на хромоцинкавому каталізаторі;

- максимальний вихід на залізохромовому каталізаторі спостерігається при паралельній обробці суміші води і метану в одному розряднику (утворення суміші радикалів CH_3^\bullet і HO^\bullet) і вуглекислого газу – в другому (утворення суміші CO , CO_2 і атомарного кисню);

- при підвищенні температури відбувається різке збільшення виходу метану, але при температурах, при яких проводилися дослідження, вже починається синтез формальдегіду без участі електронного каталізу, тому на цей факт не зверталось уваги;

- утворення метанолу не перевищує або суттєво не відрізняється від 10 % від утворення формальдегіду, крім випадків, коли до складу каталізатору входить хром.

Найбільші витрати електроенергії на 1 г формальдегіду при напрузі 10 кВ спостерігаються для процесу отримання формальдегіду із чистого природного газу при температурі 350 °C і часі контакту 0,173 с, найменші – при температурі 400 °C із суміші природний газ+пари води+повітря.

Список використаних джерел

- [1] С. К. Огородников, *Формальдегид*. Ленинград: Химия, 1984.
- [2] М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов, и Е. Т. Шепелев, *Технология синтетического метанола* / под ред. М. М. Караваева. Москва: Химия, 1984.
- [3] М. Ю. Синева, В. Н. Корчак, и О. В. Крылов, "Механизм парциального окисления метана", *Успехи химии*, вып. 1, т. LVIII, с. 38-57, 1989.
- [4] А. А. Мантashian, "Цепные газофазные реакции: современные проблемы", *Химический журнал Армении*, вып. 60, № 4, с. 578-601, 2007.
- [5] Э. Р. Маркрян, "Моделирование процесса окисления метана с добавками пропана: влияние параметров на соотношение метанол-формальдегид", *Химический журнал Армении*, вып. 57, № 4, с. 21-27, 2004.
- [6] А. А. Мантashian, и Э. Р. Маркрян, "Кинетические особенности инициированного добавками пропана окислительного превращения метана", *Химический журнал Армении*, вып. 57, № 4, с. 7-20, 2004.

- [7] А. А. Мантashian, и Н. Р. Хачатурян, "Окислительное превращение метана в метанол", *Химический журнал Армении*, вып. 60, № 4, с. 852-864, 2007.
- [8] Н. Р. Хачатурян, "Неизотермическое окислительное превращение метана в метанол в двухсекционном проточном реакторе: кинетические особенности", *Химический журнал Армении*, вып. 61, № 4, с. 153-158, 2008.
- [9] В. М. Вязовик, та Г. С. Столяренко, "Електроннокаталічний метод синтезу формальдегіду при неповному окисненні метану", на *IV Наук.-практ. конф. з технології неорг. речовин. Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження*. Дніпропетровськ, 2015, с. 87.
- [10] Показатели качества природного газа – ПАТ «Киевгаз». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.kyivgaz.ua/ru/klientam/pokazateli-kachestva-prirodnogo-gaza>
- [11] Alexander Konnov, "Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion". Previous version: July 14, 2000. Updated: July 16, 2003. [Online]. Available: http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/science/mechanism/version0_5.html

References

- [1] S. K. Ogorodnikov, *Formaldehyde*. Leningrad: Khimiya, 1984 [in Russian].
- [2] M. M. Karavaev, V. E. Leonov, I. G. Popov, and E. T. Shepelev, *Synthetic methanol technology*, M. M. Karavaev, Ed. Moscow: Khimiya, 1984 [in Russian].
- [3] M. Yu. Sineva, V. N. Korchak, and O. V. Krylov, "Mechanism of partial oxidation of methane", *Uspеhi himii*, iss. 1, vol. LVIII, pp. 38-57, 1989 [in Russian].
- [4] A. A. Mantashian, "Chain gas-phase reactions: contemporary problems", *Himicheskij zhurnal Armenii*, iss. 60, no. 4, pp. 578-601, 2007 [in Russian].
- [5] E. R. Markaryan, "Modeling of methane oxidation process with propane additives: the influence of parameters on the methanol-formaldehyde ratio", *Himicheskij zhurnal Armenii*, iss. 57, no. 4, pp. 21-27, 2004 [in Russian].
- [6] A. A. Mantashian, and E. R. Markaryan, "Kinetic features of propane-induced oxida-

- tive conversion of methane initiated by additives", *Himicheskiiy zhurnal Armenii*, iss. 57, no. 4, pp. 7-20, 2004 [in Russian].
- [7] A. A. Mantashian, and N. R. Khachatryan, "Oxidative conversion of methane to methanol", *Himicheskiiy zhurnal Armenii*, iss. 60, no. 4, pp. 852-864, 2007 [in Russian].
- [8] N. R. Khachatryan, "Non-isothermal oxidative conversion of methane to methanol in a two-section flow reactor: kinetic features", *Himicheskiiy zhurnal Armenii*, iss. 61, no. 4, pp. 153-158, 2008 [in Russian].
- [9] V. M. Vyazovik, and G. S. Stolyarenko, "Electronic catalytic method for formaldehyde synthesis with incomplete methane oxidation", *Proc. IV Sci.-Pract. Conf. on Inorg. Substances Technology. Modern Problems of Inorganic Substances Technology and Resource Saving*, Dnipropetrovsk, 2015, p. 87 [in Ukrainian].
- [10] Natural gas quality indicators – PJSC "Kyivgas". [Online]. Available: <http://www.kyivgaz.ua/ru/klientam/pokazate-li-kachestva-prirodnogo-gaza>
- [11] Alexander Konnov, "Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion". Previous version: July 14, 2000. Updated: July 16, 2003. [Online]. Available: http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/science/mechanism/version0_5.html

V. M. Viazovik, D. Sc., assistant professor

e-mail: v.viazovik@chdtu.edu.ua

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

RESEARCH OF THE PROCESS OF FORMALDEHYDE AND METHANOL SYNTHESIS BY ELECTRONIC CATALYSIS

Every year, the industry is replacing more and more inorganic materials with organic polymers. The main part of formaldehyde is used for the production of phenol-formaldehyde, urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, which are then used for the production of chipboard, plywood and furniture. Methanol in the first place is a fairly common solvent. In organic synthesis, methanol is used to produce formaldehyde, formalin, acetic acid and a number of esters, isoprene, etc.

Existing methods are quite complex and energy intensive. Therefore, one of the promising areas of research consists in the development of methods for the direct production of these compounds by incomplete oxidation of methane. For this purpose it is proposed to use a low-temperature plasma barrier discharge in the heterogeneous discharge zone. This increases the oxidation rate of methane to methanol and formaldehyde from 10 to almost 50 percent at relatively low energy costs. Depending on the activation method and content of the treated mixture and the catalyst, the yield of formaldehyde is different. The highest formaldehyde yield is achieved by treatment of pure methane in the discharge, with the subsequent addition of water vapor and carbon dioxide or a mixture of methane with water vapor in the arrester, with the subsequent addition of carbon dioxide on an iron-chromium catalyst.

The maximum yield on the iron-chromium catalyst is the simultaneous treatment of a mixture of water and methane in one discharge and carbon dioxide – in the other.

The methanol formation does not exceed or is substantially different from 10 % of the formaldehyde formation, except when the catalyst is chromium.

The highest electricity costs per gram of formaldehyde at 10 kV are for the process of producing formaldehyde from pure natural gas at 350 °C, and at a contact time of 0.173 seconds, the lowest – at 400 °C from the natural gas + water + air mixture.

Keywords: methane, formaldehyde, methanol, electronic catalysis, oxidation.

Стаття надійшла 27.01.2020

Прийнято 16.02.2020