

А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Н.О. КІРІЛЛОВА, канд. мат наук, доц., НТУ «ХПІ»,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
О.І. РУСІНОВ, канд. техн наук, доц., НТУ «ХПІ»

КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ НАВУГЛЕЦЮВАННЯ Ag/ПЕМЗА КАТАЛІЗАТОРА В ОКИСНІЙ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД

Досліджено закономірності процесу науглецювання нанесеного срібного каталізатора у процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід у температурному інтервалі 873 – 923 К із використанням лазерного енергомасаналізатора ЕМАЛ-2. Доведено, що основним ууглеутворюючим реагентом, відповідальним за утворення коксу, є формальдегід. На основі результатів досліджень запропоноване рівняння, яке дає змогу визначити масову частку вуглевідкладень в залежності від терміну й температури експлуатації.

Исследованы закономерности процесса науглероживания нанесенного серебряного катализатора в процессе окислительной конверсии метанола в формальдегид в температурном интервале 873 – 923 К с использованием лазерного енергомасаналізатора ЕМАЛ-2. Доказано что основным углеобразующим реагентом, ответственным за образование кокса, является формальдегид. На основе результатов исследований предложено уравнение, которое дает возможность определить массовую часть углетложений в зависимости от срока и температуры эксплуатации.

The regularities of the process of carbonization caused by the silver catalyst in the oxidative conversion of methanol to formaldehyde over the temperature range 873-923 K. It is shown that the main element forming an angle responsible for the formation of coke is formaldehyde. Based on the results of studies suggested an equation that can determine the mass of the coke deposits depending on the duration and temperature of operation.

Сучасне виробництво формальдегіду в Україні базується на процесі окиснення метанолу у присутності нанесених срібних каталізаторів.

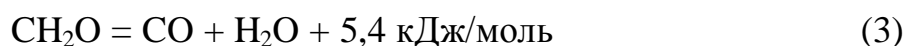
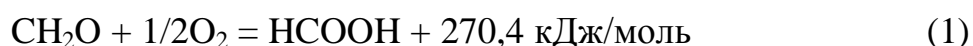
На разі основним носієм срібла є пемза, тому такі каталізатори умовно називають «срібло на пемзі» і позначають як СНП або Ag/пемза. При цьому масова частка нанесеного срібла коливається від 37 до 40 %.

Однак процес синтезу формальдегіду на Ag/пемза каталізаторі обов'язково супроводжується утворенням так званих продуктів ущільнення (ПУ), які згідно з [1] представляють собою високомолекулярні сполуки карбону, що мають дендритовидну структуру і проникають глибоко у шпери каталізатора.

Найбільш характерною властивістю цих сполук, які більш часто називають вуглицем або коксом, є спроможність існувати за досить високих температур у присутності кисню.

Вважають [1], що формування продуктів ущільнення відбувається в наслідок перебігу, безпосередньо на поверхні каталізатора, паралельних і послідовних по відношенню до основної реакції каталітичних процесів.

У випадку окисної конверсії метанолу у формальдегід, такими реакціями, що призводять до утворення продуктів ущільнення можна віднести наступні:



Утворений у результаті перебігу вказаних вище реакцій карбон (II) оксид потім розкладається завдяки процесу (4):



Формуванню коксу на поверхні каталізатора сприяє спікання останнього, яке супроводжується збільшенням шпар малого діаметру і збільшенням загальної поверхні Ag/пемза каталізатора, а також накопиченням домішок основного характеру (головним чином сполук натрію і калію), які прискорюють розкладання молекул органічних речовин (CH_2O та НСООН) за високих температур.

Встановлено [2], що кокс не повністю вкриває всю поверхню, а блокує лише ділянки каталізатора, на яких товщина шару коксу може сягати 10 нм.

Із наведеного аналізу літературних джерел випливає, що існує багато причин, які стимулюють процес утворення продуктів ущільнення, але згідно з [2] єдиним незаперечним фактом є те, що підвищення терміну експлуатації усіх видів каталізаторів, у всіх процесах за участю вуглеводнів або їх похідних за високої температури, однозначно призводить до інтенсифікації процесу коксування.

З урахування вказаних вище особливостей цього процесу Вурхесом [3] було запропоновано емпіричне рівняння, яке дозволяє кількісно оцінити

спроможність до науглецювання будь-якого каталізатора в залежності від довготривалості його експлуатації:

$$C_{(c)} = A\tau^n, \quad (5)$$

де $C_{(c)}$ – масова частка коксу в каталізаторі, %; τ – довго тривалість експлуатації каталізатора, год; A , n – коефіцієнти, які залежать від природи каталізатора, вихідної речовини та умов проведення процесу.

Одним із недоліків вказаного рівняння (5) є те, що воно у явній формі не відображає вплив на коксоутворення температури проведення того чи іншого каталітичного процесу.

З урахуванням цих обставин автор [3] пропонує рівняння для визначення масової частки вуглевідкладень на Ag/пемза каталізаторі в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід:

$$C_{(c)} = \exp(-3820/T + 3,13) \tau^{0,5}, \quad (6)$$

де T – температура процесу, К.

Його відмінною рисою від рівняння Вурхеса є те, що в ньому вже передбачено вплив температури проведення процесу на коксоутворення.

Але відомо, [4] але відомо, що на Ag/пемза каталізаторі, який пропрацював у заводських умовах протягом трьох місяців, масова частка відкладень продуктів ущільнення складала 4 %, а протягом 4 місяців – 5 %.

Застосування ж формули (6) для визначення масової частки вуглевідкладень вказує на те, що ці дані відрізняються практично в чотири рази і становлять приблизно 20 % замість 5 %.

Мабуть через те, що вона математично описує лише швидкість накопичення вуглевідкладень без урахування швидкості їх одночасного вигорання, яке обов'язково має місце під час проведення процесу.

Вказані обставини спонукали авторів даної роботи самостійно визначитися з емпіричним рівнянням, яке б дало змогу більш точно прогнозувати процес вуглевідкладення на Ag/пемза каталізаторі.

З цією метою проводили процес окисної конверсії метанолу у формальдегід на проточній установці з використанням кварцового реактору і

Ag/пемза каталізатора з масовою часткою срібла, як і в дослідях [3], 37 % від маси усього каталізатора.

Об'єм каталізатора складав 7 см^3 , визначення показників процесу здійснювали в адекватних умовах у трикратній повторюваності.

Для досліджень використовували метанольно-водний розчин з масовою часткою метанолу 70 %, навантаження на каталізатор за метанолом становила $90 \text{ г/см}^2 \cdot \text{год}$, співвідношення (β) $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 0,33$.

Масову частку продуктів ущільнення в зразках відпрацьованих за певний час Ag/пемза каталізатора визначали за допомогою лазерного енергома-саналізатора ЕМАЛ-2, одержанні результати наведені на рисунку:

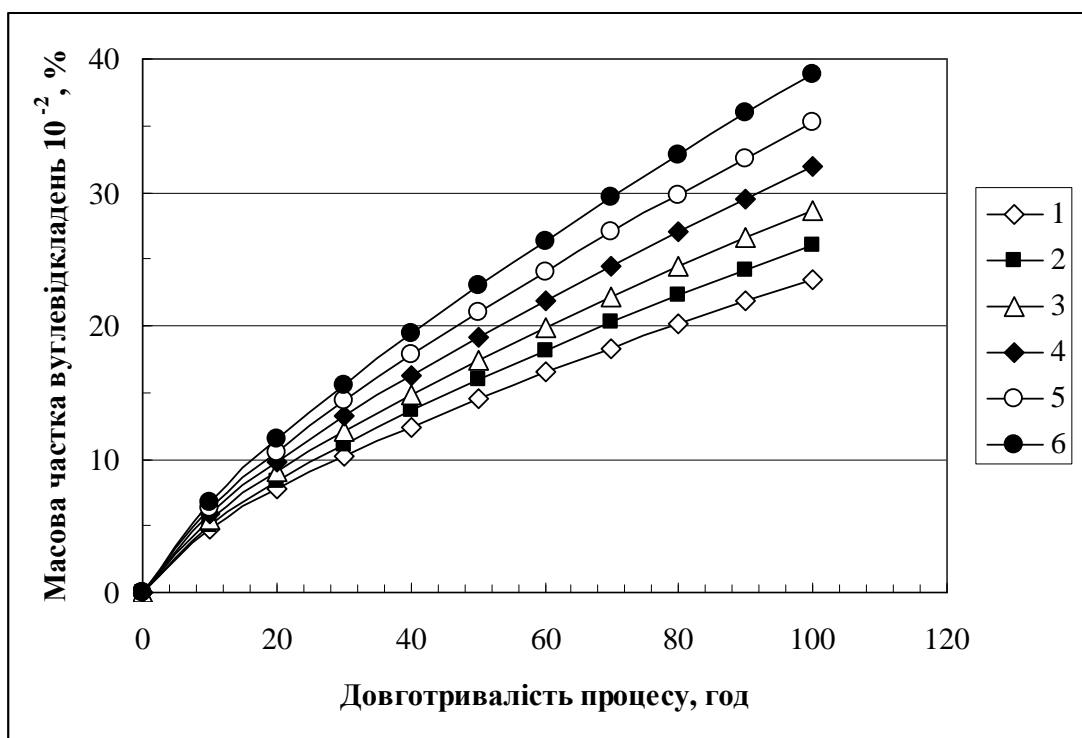


Рисунок – Залежність масової частки вуглевідкладень від довготривалості процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід за різних температур:
1 – 873 К; 2 – 883 К; 3 – 833 К; 4 – 903 К; 5 – 913 К; 6 – 923 К.

Аналіз отриманих даних вказує на те, що за однакового співвідношення β кисень/метанол у повітрянометанольній суміші, ступені розведення спирту водою основним параметром, який характеризує процес вуглевідкладень на Ag/пемза каталізаторі є температура.

Так із збільшенням температури з 873 до 923 К, тобто на 50 градусів масова частка продуктів ущільнення на Ag/пемза каталізаторі зростає у середньому у 1,5 рази.

У відповідності з рівняннями реакції (1 – 3) основним вуглеутворюючим реагентом, відповідальним за відкладення коксу, є формальдегід.

Виходячи з цієї тези, таку відповідність можна обґрунтувати таким чином: з ростом температури процесу збільшується ступінь перетворення метанолу у формальдегід і одночасно зростає частка останнього, яка перетворюється в продукти ущільнення.

На представленому рисунку спостерігається практично плавне накопичення утворених продуктів ущільнення зі збільшенням довготривалості процесу.

Такаж залежність накопичення ПУ має місце і внаслідок збільшення температури процесу в інтервалі 873 – 923 К.

Відсутність на вказаних залежностях будь-яких переломів свідчить про незмінність механізму утворення продуктів ущільнення на Ag/пемза каталізаторі як із збільшенням довготривалості, так і температури проведення процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід.

На основі наведених даних запропоновано рівняння, яке дає змогу визначити масову частку вуглевідкладень або продуктів ущільнення з урахуванням як довготривалості процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід, так і температури його проведення:

$$\omega_{(c)} = A \cdot e^{-\frac{3619}{T}} \cdot \tau^{0,27 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \sqrt{T}}, \quad (7)$$

де $\omega_{(c)}$ – масова частка продуктів ущільнення, коксу, %; A – коефіцієнт, який залежить від природи каталізатора; T – температура проведення процесу, К; τ – довготривалість роботи каталізатора або коксонакопичення, год.

Рівняння (7) кількісно враховує як швидкість утворення продуктів ущільнення, так і швидкість їх вигорання.

У випадку проведення окисної конверсії метанолу на Ag/пемза каталізаторі A приймає значення 0,605 і тоді рівняння (7) можна представити як:

$$\omega_{(c)} = 0,6 \cdot e^{-\frac{3619}{T}} \cdot \tau^{0,27 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \sqrt{T}} \quad (8)$$

Для срібного каталізатора на фаянсовому носії (ФН) A має значення 0,892.

Розрахунки за рівнянням (7) щодо визначення величини масової частки коксу на Ag/пемза каталізаторі за чотири місяця його виробничої експлуатації вказують на те, що вона дорівнює 4,992 %.

Це повністю співпадає як з виробничими даними ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот», так і з літературними [4].

Застосування цього рівняння для визначення величини масової частки коксу на срібному каталізаторі з фаянсовим носієм за шість місяців його роботи у заводських умовах, приводить до зниження 10,0 %, що також відповідає літературним даним.

Таким чином, на основі проведених досліджень виведено емпіричне рівняння щодо визначення масової частки вуглевідкладень на срібному каталізаторі з різними носіями, а саме Ag/пемза і Ag/фаянс.

Перевірка застосування запропонованого рівняння щодо визначення масової частки вуглевідкладень на срібних нанесених каталізаторах, показала його спроможність кількісно характеризувати цей процес як за лабораторних, так і виробничих умов їх експлуатації.

Список літератури: 1. *Огородников С.К.* Формальдегид / *С.К. Огородников.* – Л.: Химия, 1984. – 280 с 2. Хьюз Р. Дезактивація каталізаторов; пер. с англ. и ред. А.Г. Горешко, А.К. Аветісова. – М.: Химия, 1989. – 279 с. 3. *Курина Л.Н.* Кинетические закономерности процесса зауглероживания и регенерации серебряного катализатора окисления метанола в формальдегид / *Л.Н. Курина* // Каталитические процессы и катализаторы. – Л.: ЛТИ, 1987. – С. 70 – 72. 4. *Плакидкин А.А.* Кислотные центры на поверхности серебряного катализатора процесса получения формальдегида и способы его регенерации / [*А.А. Плакидкин, В.Н. Белоусова, О.Г. Кузнецова и др.*]// ЖПХ. – 1997. – Т. 70, Вып. 9. – С. 1492 – 1495.

Надійшла до редколегії 08.04.11