

УДК 541.128.35

ВПЛИВ ТЕРМІНУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ Ag / ПЕМЗА КАТАЛІЗАТОРА НА ЙОГО ЕФЕКТИВНІСТЬ

А. М. Бутенко

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: butenko@kpi.kharkov.ua

О. І. Русінов

Кандидат технічних наук, доцент*

В. О. Лобойко

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра атоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу**

Г. О. Юрченко

Викладач-стажист

Кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології**

*Кафедра загальної та неорганічної хімії

**Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

У статті наведені дані, що характеризують зміну мольного виходу формальдегіду за будь-який проміжок часу їх чотирьох місячної експлуатації. Наведена графічна залежність мольного виходу формальдегіду від усього терміну промислової експлуатації Ag/пемза каталізатора. У статті представлена лабораторна установка визначення каталітичної активності зразків Ag/пемза каталізаторів, яка незважаючи на простоту оформлення повністю повторює основні елементи промислової установки

Ключові слова: каталізатор, ефективність, формальдегід, активність, регенерація, метанол, пемза, установка, мольний вихід

В статье приведены данные, характеризующие изменение мольного выхода формальдегида за любой промежуток времени их четырех месячной эксплуатации. Приведена графическая зависимость мольного выхода формальдегида от всего срока промышленной эксплуатации Ag/пемза катализатора. В статье представлена лабораторная установка определения каталитической активности образцов Ag/пемза катализаторов, которая, несмотря на простоту оформления, полностью повторяет основные элементы промышленной установки

Ключевые слова: катализатор, эффективность, формальдегид, активность, регенерация, метанол, пемза, установка, мольный выход

1. Вступ

Формальдегід належить до одного із найважливіших продуктів промислового органічного синтезу. Значні обсяги виробництва та велика структура споживання цієї сполуки стимулюють дослідження щодо вдосконалення технологічних процесів її одержання. Сутність останнього полягає у каталітичній взаємодії метанолу з киснем повітря. При цьому, як каталізатори у більшості випадків використовують срібні контакти.

У країнах далекого зарубіжжя у виробництві формальдегіду з метанолу застосовують компактне електродне срібло. В Україні цей продукт отримують з використанням нанесених срібних каталізаторів, до переваг яких відносять їх більш високу стійкість як до високих температур, так і до каталітичних отрут. У звичайних промислових висококонцентрованих каталізаторах масова частка нанесеного срібла, як правило, складає 40 %. Як носій, найчастіше, використовують пемзу «білу», тому такі каталізатори відомі ще й як каталізатори СНП-40 (срібло на пемзі) або Ag/пемза каталізатори. Вони забезпечують початковий мольний вихід цільового продукту за температури 923 К на рівні, що становить 73 %. Тривалість промислової експлуатації Ag/пемза каталізатора складає близько чотирьох місяців унаслідок їх науглецювання і спікан-

ня, тобто агломерації частинок срібла у крупні колонії. За один технологічний цикл, що складає, як правило, 2880 годин, мольний вихід формальдегіду, знижується приблизно до 68 %.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Аналіз наукових літературних джерел [1-8] вказує на те, що у переважній більшості в них вказано мольний вихід формальдегіду лише на свіжовиготовленому або вже відпрацьованому Ag/пемза каталізаторі. Тобто відсутні дані, щодо зміни виходу цільового продукту в залежності від терміну його промислової експлуатації.

З метою нівелювання вказаного недоліку використовували проби каталізатора з однієї партії, виготовленої для завантаження в контактний апарат № 6 цеху виробництва метанолу-ректифікату і уротропіну ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот».

3. Мета та задачі дослідження

У зв'язку з тим, що на промислових підприємствах в процесі одержання формальдегіду на срібному каталізаторі, згідно з умовами ТУ, визначають не мольний

вихід формальдегіду $\chi(\text{CH}_2\text{O})$, а концентрацію його в отриманому формаліні (поряд з умістом в останньому мурашиної кислоти та метанолу), то дослідження $\chi(\text{CH}_2\text{O})$ проводили на зразках нанесених срібних каталізаторах, як свіжовиготовлених, так і відпрацьованих у виробничтві 120, 240, 480, 960, 1920, 2880 годин, проводили в лабораторних умовах. Зразки були відбирані з контактного апарату під час його тимчасових зупинок. Схему лабораторної установки наведено на рис. 1.

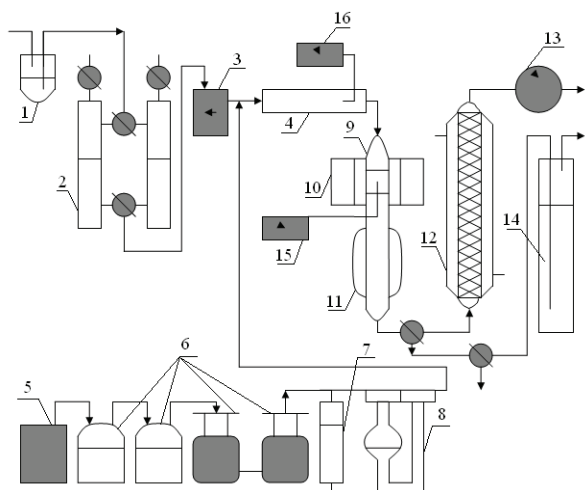


Рис. 1. Схема лабораторної установки для визначення каталітичної активності зразків Ag/пемза каталізаторів: 1 – ємність для водно-метанольної суміші; 2 – бюретки, 3 – насос, що виконує роль дозатора; 4 – змішувач-випарник; 5 – мікрокомпресорна батарея; 6 – система очищення повітря; 7 – маностат; 8 – реометр; 9 – трубчастий кварцовий реактор; 10 – електропіч; 11 – підконтактний холодильник; 12 – поглинальна колонка з насадкою; 13 – газовий лічильник; 14 – посудина з водою; 15, 16 – термовимірювачі

Водно-метанольну суміш з ємності 1 подавали в бюретки 2, з яких насосом-дозатором 3 перекачували у змішувач 4, де відбувалося її випаровування і змішування з доданим сюди повітрям. Витрату водно-метанольної суміші задавали за допомогою насоса-дозатора 3 та контролювали за зміною рівня суміші в бюретці 2. Змішувач заповнювали кварцовою насадкою та обігрівали зовнішньою електронагрівальною спіраллю, живлення якої здійснювали через регулятор напруги.

Для вимірювання температури парогазового потоку на виході з випарника була впаєна «кишень», у яку поміщали хромель-капелеву (ХК) термопару, з'єднану з приладом типу А00100215. Мікрокомпресори 5 здійснювали подачу повітря, витрату якого визначали на реометрі 8. Стабільність тиску повітря забезпечували за допомогою маностата 7. Перед подачею у випарник повітря проходило систему очищення 6, що складалася з послідовно з'єднаних склянок з концентрованою сульфатною кислотою, розчином калій гідроксиду, кристалічним кальцій хлоридом і активним вугіллям. Зміну витрати повітря регулювали мікрокомпресором. Парогазова суміш із змішувача-

випарника 4 надходила в реактор 9, який складався з кварцової трубки з внутрішнім діаметром 0,05 м і колосникової решітки для утримання завантаженого в неї каталізатора. По центру реактора розташовувалася кварцова трубка діаметром 0,006 м зі встановленою в неї хромель-алюомелевою (ХА) термопарою, з'єднаною з вимірюваним приладом А00100215. Це давало можливість вимірювати температуру парогазової суміші по висоті шару каталізатора. Реактор 9 обігрівали трубчастою електропіччю 10. Він був з'єднаний з підконтактним холодильником 11 для швидкого охолодження («загартування») продуктів реакції. До виходу процесу на стаціонарний режим останні виводили у вентиляційну тягу через ємність з водою 14. Після виходу на стаціонарний режим реакційні газу (після холодильника 11) проходили через поглинальну колонку 12, де конденсовані продукти поглиналися дистильованою водою. Для кращої адсорбції колонка була заповнена фторопластовою насадкою і постійно охолоджувалася водою. Газоподібні продукти через газовий лічильник 13 скидали в атмосферу. На виході з газового лічильника був передбачений відбір проб для хроматографічного аналізу газів.

4. Експериментальні дані та їх обробка

Кожен дослід складався з такої послідовності операцій. У реактор завантажували необхідну кількість досліджуваного каталізатора. Мікрокомпресори через змішувач-випарник, реактор і ємність з водою прокачували повітря. Після виходу випарника на заданий температурний режим включали обігрів реактора за допомогою трубчастої печі. За температури каталізатора $493 \pm 10 \text{ K}$ насосом-дозатором через його шар прокачували необхідний об'єм водно-метанольної суміші з повітрям: спочатку – у випарник, а з нього – у реактор. У разі «запалювання» каталізатора його зовнішній нагрів припиняли шляхом відключення трубчастої печі. У реакторі підтримувався адіабатичний режим. За сталого режиму утворені газу пропускали через поглинальну колонку, відзначаючи рівень водно-метанольної суміші в бюретках і час початку досліду. Після закінчення експерименту подачу водно-метанольної суміші в реактор припиняли і фіксували її рівень у бюретках. Потім рідку складову з поглинальної колонки витягували, зважували і визначали концентрацію формальдегіду, метанолу, мурашиної кислоти.

Для отримання порівнянних результатів досліди проводили в ідентичних умовах.

Мольний вихід формальдегіду визначали титриметричним способом, в основі якого лежить реакція взаємодії формальдегіду з натрій сульфідом (Na_2SO_3) [9].

Результати щодо зміни мольного виходу формальдегіду на Ag/пемза каталізаторі в залежності від терміну його експлуатації за температури 923 K наведено на рис. 2.

Його аналіз свідчить про те, що в процесі довготривалої експлуатації має місце практично прямо пропорційна залежність зниження мольного виходу формальдегіду від строку роботи. Математична обробка отриманих даних за допомогою метода регресивного аналізу дає можливість запропонувати емпіричне рівняння згідно з яким залежність мольного виходу

CH_2O від терміну експлуатації срібного катализатора має вигляд

$$\chi(\text{CH}_2\text{O}) = (A - b\tau) \cdot 100\%,$$

де $\chi(\text{CH}_2\text{O})$ – мольний вихід формальдегіду, %

τ – термін безперервної експлуатації Ag/пемза катализатора, за $T=923 \text{ K}$, год.,

A і b – коефіцієнти, що залежать від природи носія срібного катализатора, умов проведення процесу експлуатації (навантаження за метанолом, масової частки води в метанолі) та масової частки срібла нанесеного на носій.

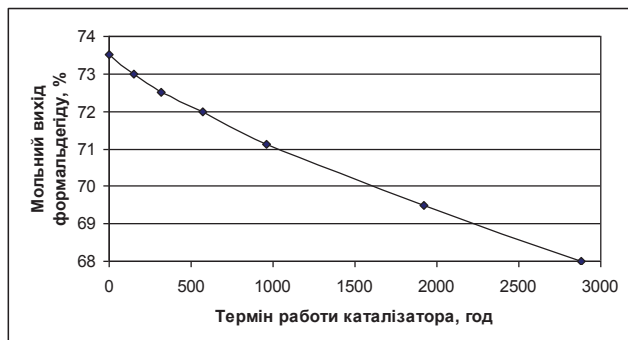


Рис. 2. Характер залежності мольного виходу формальдегіду від терміну експлуатації Ag/пемза катализатора

У випадку Ag/пемза катализатора, з масовою часткою срібла 40 %, коефіцієнти A і b приймають значення відповідно 0,732 та $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ за умов, які прийняті на ЗАТ «Севродонецьке об'єднання «Азот».

Детальний аналіз причин зниження ефективності Ag/пемза катализатора за терміну, який складає 2880 годин, показує, що основними з них є науглецювання його поверхні та спікання срібла [10-11]. Інтенсивність негативної дії вказаних факторів зі збільшенням строку безперервної роботи катализатора зростає, отже пропорційно цьому знижується і ефективність роботи катализатора.

5. Висновки

Завдяки запропонованому рівнянню, виведеному на основі отриманих експериментальних даних, можна визначитися з мольним виходом формальдегіду на будь-якому етапі промислової експлуатації Ag/пемза катализатора без виконання відповідних хімічних або інструментальних методів аналізу з їх складним приборно-методичним оформленням та зупинки контактного апарату. У випадку відхилення величини мольного виходу формальдегіду від результатів того обчислення із застосуванням запропонованого рівняння причини слід шукати у порушенні технології приготування та складу катализатора, ступені чистоти реакційної сировини та різких коливань режиму експлуатації.

Література

1. Огородников, С. К. Формальдегид [Текст] / С. К. Огородников. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Калия, М. Л. Некоторые аспекты механизма синтеза формальдегида на серебряных катализаторах [Текст] / М. Л. Калия, В. И. Московенко, С. М. Брайловский // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – Вып. 4. – С. 1055–1058.
3. Леффертс Л., ван Оммен И.Г., Росс И.Р.Х. Серебро-кислородное взаимодействие по отношению к окислительному дегидрированию метанола [Текст] / Л. Леффертс, И.Г. ванн Оммен, И.Р.Х. Росс // Appl. Catal. - 1987 год. – Т. 31. - № 2. - С. 291-308.
4. Леффертс Л. Взаимодействие серебра и азота при окислительном дегидрировании кислорода / Л. Леффертс // Катализ. – 1988. Т.114. - № 2. С. 303-312.
5. Деллор К. Для транспортировки и пр. [Текст] / К. Деллор, Б. Деспейрокс // Хим. Промышленность. – 1993. – Т.116. - №10. – С. 48-49.
6. Донг Я. Прямое дегидрирование метанола до формальдегида [Текст] / Я. Донг, Л. Дан-Вай, Л. Цзя-Лейкинг // Хим. зап. – 2001. – № 6. –Р. 534–535.
7. Леффертс Л. Влияние воды на Взаимодействие серебра и кислорода при окислительном дегидрировании метанола [Текст] / Л. Леффертс, И.Г. ванн Оммен, И.Р.Х. Росс // Хим. журнал. Ч. 1. – 1988 год. – Т. 84. – №5. – С. 1491 – 1499. -
8. Вайман Н. Модификация серебряного катализатора селеном и теллуром [Текст] / Н. Вайнман // Хим. инж. – 1985 год. – Т. 77. –№5. – Р. 102 – 104.
9. Крешков А. П. Кислотно-основное титрование в неводных растворах [Текст] / А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. – М.: Химия, 1967. – С. 192.
10. Бутенко, А. М. Кількісні характеристики процесу науглецювання Ag/пемза катализатора в окисній конверсії метанола у формальдегід [Текст] / А. М. Бутенко, Н. О. Кірілова, О. Я. Лобойко, О. І. Русінов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Х.: НТУ «ХПІ», 2011. – № 27. – С. 158–163.
11. Савенков, А. С. Исследование процесса дезактивации модифицированных катализаторов получения формальдегида [Текст] / А. С. Савенков, А. Н. Бутенко, С. Э. Отведенко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 6. – С. 61–65.