

ВРЕМЯ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ИЗМЕРЕНИЕ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ, КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Представлены результаты исследования процесса перемешивания в ферментёре, основанные на определении времени гомогенизации и затрат энергии на перемешивание. Представлены данные, полученные при определении времени гомогенизации, и их графические интерпретации. Найдены затраты энергии на перемешивание в ферментёре и представлены их графические интерпретации.

Ключевые слова: ферментёр, перемешивание, гомогенизация, перемешивающее устройство, затраты энергии.

Поводзинський Вадим Миколайович, кандидат технічних наук, кафедра біотехніки та інженерії, Національний технічний

університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: vprovodzinskiy@mail.ru.

Чередник Євген Миколайович, кафедра біотехніки та інженерії, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: yevgen.cherednyk@gmail.com.

Поводзинський Вадим Николаевич, кандидат технических наук, кафедра биотехники и инженерии, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Чередник Евгений Николаевич, кафедра биотехники и инженерии, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Povodzynskiy Vadym, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: vprovodzinskiy@mail.ru.

Cherednyk Yevgen, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: yevgen.cherednyk@gmail.com

УДК 541.128.35

**Бутенко А. М.,
Русінов О. І.,
Резніченко В. В.,
Сінческул О. Л.,
Юрченко Г. О.**

ЗАЛЕЖНІСТЬ МОЛЬНОГО ВИХОДУ ФОРМАЛЬДЕГІДУ ВІД МОЛЬНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ КИСЕНЬ : МЕТАНОЛ

У статті наведені дані, що характеризують зміну мольного виходу формальдегіду від мольного співвідношення кисень:метанол. 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.

1. Вступ

Найбільш розповсюдженим промисловим способом одержання формальдегіду є окисне дегідрування метанолу на срібних каталізаторах. Срібло, яке при цьому використовують, може бути виготовлене у вигляді сітки, електролітичних кристалів, губчатого срібла або нанесене на носій, найчастіше пемзу «білу». Останній тип, так званого Ag/пемза каталізатора, є досить розповсюдженим на теренах колишнього СРСР [1].

2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

Застосування пемзи, як носія срібла дає можливість значно знизити кількість срібла, необхідного для здійснення процесу, але у той же час вимагає визначитися з оптимальним мольним співвідношенням реагентів кисень:метанол ($O_2 : CH_3OH$), яке позначають символом β . Характер дії цього співвідношення на конверсію і селективність процесу є аналогічним впливу на нього температури [1], а отже певним чином відображається на показниках процесу із застосуванням Ag/пемза каталізатора. У той же час, аналіз літературних джерел, присвячених технологічним аспектам проведення процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід на нанесених срібних каталізаторах, свідчить, що у виборі основного

параметра, який визначає температуру в зоні реакції, в дослідників немає однозначного підходу. Так автори [2] вважають, що оптимальним мольним співвідношенням $O_2 : CH_3OH$ є таке, що становить 0,38–0,41. На відміну від них в роботі [3] дійшли висновку, що процес слід проводити за значенням $\beta = 0,36$. У повідомленні [4], яке присвячене дослідженню електронного стану срібла і факторів, що впливають на його зміну, каталітичні властивості Ag/пемза каталізатора вивчали за значення $\beta = 0,33$. Нарешті у монографії [1] стверджується думка, що максимальна селективність утворення формальдегіду спостерігається за значення мольного співвідношення β близького до 0,3. Неоднозначність наведених результатів ускладнює якісне вирішення проблеми здійснення процесу окисної конверсії метанолу в формальдегід у промислових умовах.

3. Мета та задачі дослідження

З метою нівелювання відмічених вище недоліків проводили дослідження залежності мольного виходу формальдегіду від мольного співвідношення β із застосуванням Ag/пемза каталізатора з масовою часткою нанесеного срібла 40 %.

Експерименти проводили на проточній установці у кварцовому реакторі із поперечною колосниковою решіткою для засипки каталізатора (рис. 1).

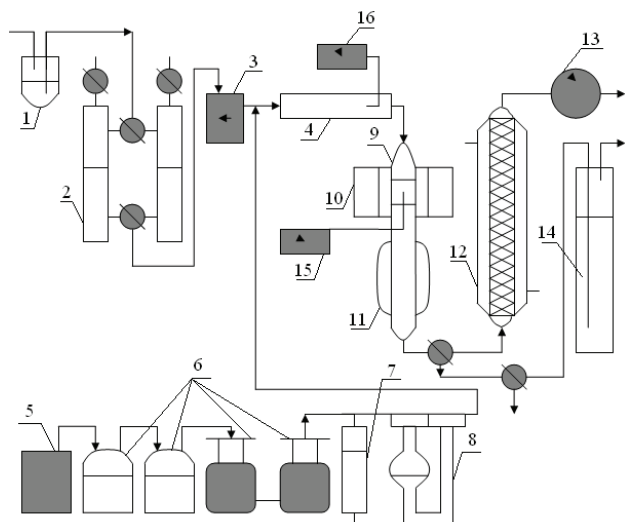


Рис. 1. Схема лабораторної установки для визначення каталітичної активності зразків каталізаторів:

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 — електричний підігрівач; 11 — підконтактний холодильник; 12 — поглинальна колонка з насадкою; 13 — газовий лічильник; 14 — посудина з водою; 15, 16 — термовимірювачі

4. Експериментальні дані та їх обробка

По центру реактора через увесь шар каталізатора проходила кварцова трубка, у якій знаходилася термопара. Це давало можливість вимірювати температуру парогазової суміші над шаром каталізатора і температуру шару каталізатора по всій висоті його заправки. У дослідках об'єм каталізатора становив $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, визначення показників процесу проводили за масової частки метанолу у водно-спиртовому розчині 70 %, навантаженням на каталізатор за метанолом $70 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$, мольним співвідношенням $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ 0,18–0,38. Температура каталізатора в реакторі, що коливалася в межах 773–973 К, була зумовлена величиною β . Вміст газуватих продуктів процесу визначали хроматографічним методом, а конденсованого продукту — формаліну — титриметричним за методикою, описаною в [1]. Верхнє значення β було обмежене величиною 0,38, тому що воно пов'язане з концентраційною межею вибуховості (КМВ) для метанолу в повітрі, яка в масових частках складає 6,7–36,5 % і відповідає інтервалу значень β 0,39–3,6 [1]. Результати випробувань наведені на рис. 2.

Математична обробка отриманої графічної залежності за допомогою метода регресивного аналізу дає можливість запропонувати емпіричне рівняння, згідно з яким залежність мольного виходу CH_2O від мольного співвідношення β ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) може бути представлена таким чином:

$$\chi(\text{CH}_2\text{O}) = ae^{\left[-0,5\left(\frac{\beta-\beta_0}{b}\right)^2\right]},$$

де $\chi(\text{CH}_2\text{O})$ — мольний вихід формальдегіду, %; β — мольне співвідношення ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$); e — основа натурального логарифма; a і b — коефіцієнти, що залежать від природи носія срібного каталізатора, умов проведення процесу експлуатації (навантаження за метанолом, масової част-

ки води в метанолі) та масової частки срібла нанесеного на носій. За умов проведених дослідів $a = 4,626 \cdot e^{-1}$, а $b = 2,724 \cdot e^{-1}$.

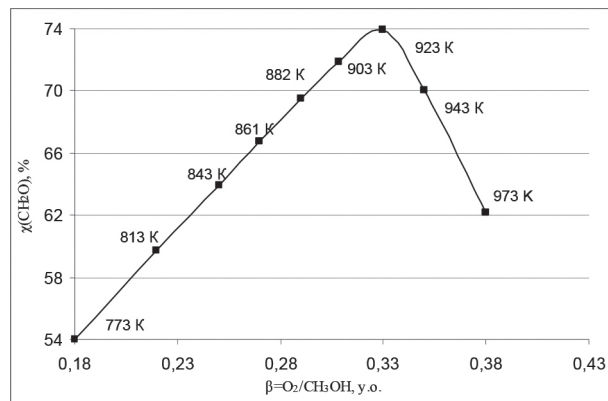
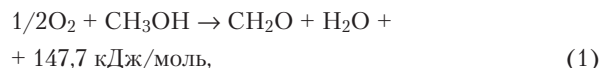
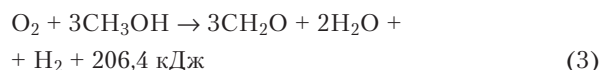


Рис. 2. Залежність мольного виходу формальдегіду від мольного співвідношення β ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$)

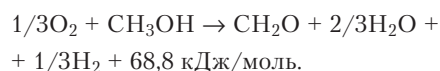
Як видно з одержаних даних (рис. 2), зі збільшенням β в інтервалі його значень 0,18–0,33 мольний вихід формальдегіду поступово зростає від 54 до 73,9 %, а потім починає падати, причому більш інтенсивно, до 63,5 % за значення $\beta = 0,38$. У зв'язку з цим окисну конверсію метанолу, очевидно, слід представляти не як два паралельно перебігаючих процеси згідно з [1, 6]:



а як три, але послідовних на різних за складом активних центрах срібного каталізатора: спочатку на Ag_2O_2 , потім на Ag_2O (в обох випадках це окисне дегідрування) і, нарешті, на Ag свіжовідновленому (просте дегідрування) [7–9]. Сумарне рівняння, що описує ці процеси, має вигляд (3):

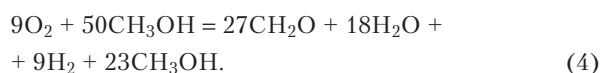


або



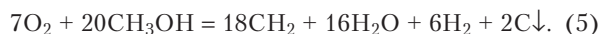
Із нього випливає, що з трьох молей конвертованого метанолу два зазнають окисного дегідрування, тобто до CH_2O і H_2O , і лише один — простого або так званого прямого дегідрування до CH_2O і H_2 , бо саме в такому випадку мольне співвідношення $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ буде дійсно дорівнювати 0,33.

Якщо ж значення — менше за 0,33, наприклад, дорівнює 0,18, то це означає, що із 50 молей метанолу, в акті реакції 18 молей зазнають окисного (утворюють 18 молей води) дегідрування, дев'ять молей — простого дегідрування (утворюється дев'ять молей водню), а 23 моль метанолу не вступає в процес селективного дегідрування, тобто не зазнає конверсії:



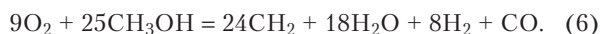
За умов, коли β 0,18–0,22 працюють ведучі фірми далекого зарубіжжя. Така технологія одержання формальдегіду обов'язково передбачає рециркуляцію відхідного газу з метою подальшого використання дощить значної кількості метанолу, який не зазнав окисної конверсії у формальдегід.

Якщо ж значення β перевищує 0,33 і дорівнює, наприклад 0,35, то за рахунок утворення активних центрів вже складу Ag_2O , Ag_2O_2 , Ag_2O і $\text{Ag}_{\text{св}}$ із 20 моль метанолу 12 моль зазнають окисного, шість молей — простого дегідрування і два більш глибокого окиснення, зокрема до вільного вуглецю.

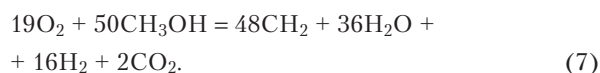


Внаслідок цього має місце науглецювання поверхні каталізатора і одночасно, за рахунок більш високого значення температури (943 К), його спікання, тобто відразу відбувається подвійна втрата каталітичних властивостей срібла [10, 11].

За ще більшого значення мольного співвідношення $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$, наприклад за $\beta = 0,36$, коли в акті реакції на 9 моль кисню припадає 25 моль метанолу один з них перетворюється в карбон (II) оксид.



У разі значень β , що дорівнюють, наприклад, 0,38, тобто за умов, коли на 19 моль кисню в процесі конверсії приходить 50 моль метанолу, на вказаних вище активних центрах срібла два з них зазнають найвищого ступеня окиснення, а саме до карбон (IV) оксиду.



Отримані результати вказують на те, що в промислових умовах при проведенні процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід необхідно чітко дотримуватися оптимального мольного співвідношення кисень:метанол, що дорівнює 0,33.

У всьому інтервалі значень мольного співвідношення кисень : метанол (β), яке дорівнює 0,18–0,38, приблизно 66 % моль формальдегіду утворюється за рахунок окисного дегідрування, а 33 % моль CH_2O — за рахунок простого дегідрування метанолу.

Підтверджено, що за значень $\beta = 0,18$ –0,22 на срібно-му каталізаторі можна застосовувати переважно циклічний метод одержання формальдегіду, щоб не втрачати метанол, який не зазнає селективної окисної конверсії.

5. Висновки

Експериментально доведено, що надлишковий кисень по відношенню до оптимального мольного співвідношення $\beta = 0,33$, згідно з [1] здатен утворювати на поверхні срібного каталізатора активні центри складу Ag_2O , тобто аргентум надпероксид, який в залежності від температури процесу, взаємодіє з метанолом з утворенням коксу ($\beta = 0,34$ –0,35), карбон (II) оксиду або карбон(IV) оксиду ($\beta = 0,36$ –0,38), тобто продуктів його неселективного окиснення.

Найбільш прийнятні показники окисної конверсії метанолу у формальдегід можна одержати за значень

$\beta = 0,33$ та температури процесу 923 К. Із аналізу отриманих експериментальних даних можна також зробити висновок, що в промислових умовах, більш доцільно проводити процес за $\beta = 0,32$, аніж за $\beta = 0,34$, з метою не допущення науглецювання та прискореного спікання Ag /пемза каталізатора, бо невелика кількість не окисненого метанолу у відхідному газі, буде перешкоджати спонтанній полімеризації формальдегіду в параформ, у випадку його транспортування або довготривалого зберігання.

Література

1. Огородников, С. К. Формальдегид [Текст] / С. К. Огородников. — Л. : Химия, 1984. — 280 с.
2. Сахаров, А. А. Оптимизация процесса окисления метанола в формальдегид на массивном серебряном катализаторе [Текст] / А. А. Сахаров, О. В. Каратаева, Л. Н. Курина // ЖФХ. — 1993. — Т. 65. — № 3. — С. 435–437.
3. Курина, Л. Н. Изучение процесса углетложения при окислении метанола в формальдегид на серебряном катализаторе [Текст] / Л. Н. Курина, Н. В. Воронцова // ЖФХ. — 1975. — Т. 49. — № 5. — С. 1151–1153.
4. Пестряков, А. Н. Активные центры серебряных катализаторов окисления метанола [Текст] / А. Н. Пестряков, А. А. Давыдов // Кинетика и катализ. — 1994. — С. 279–281.
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. Даи-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. — Т. 84. — № 5. — С. 1491–1499.
8. Вайман, Н. Модификация серебряного катализатора селеном и теллуром [Текст] / Н. Вайман // Хим. инж. — 1985. — 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 каталізатора в окисній конверсії метанолу у формальдегід [Текст] / А. М. Бутенко, Н. О. Кіріллова, 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. Оттоленко // Вопросы химии и химической технологии. — Днепропетровск : УГХТУ, 2004. — № 6. — С. 61–65.

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЬНОГО ВЫХОДА ФОРМАЛЬДЕГИДА ОТ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ КИСЛОРОД : МЕТАНОЛ

В статье приведены данные, характеризующие изменение мольного выхода формальдегида от мольного соотношения кислород:метанол. 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.

Бутенко Анатолий Миколайович, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Русінов Олександр Іванович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна. Резниченко Вячеслав Володимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології неорганічних речо-

вин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Сінческул Олександр Леонідович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Юрченко Ганна Олександрівна, викладач-стажист, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Бутенко Анатолій Николаевич, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Русинов Олександр Іванович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Резниченко Вячеслав Владимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології неорганічних

речовин, каталіза та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Сінческул Олександр Леонідович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталіза та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Юрченко Анна Александровна, преподаватель-стажер, кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Butenko Anatoly, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Rysinov Alexandr, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Reznichenko Vyacheslav, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Sincheskul Alexander, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Yurchenko Anna, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

УДК 536.252:532.527.2

**Мочалин Е. В.,
Юрьев С. А.**

ТЕПЛОБМЕН И ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ЗАЗОРЕ МЕЖДУ ВРАЩАЮЩИМИСЯ ЦИЛИНДРАМИ

Представлен анализ известных методов интенсификации теплообмена в зазоре между вращающимися цилиндрами. Проанализированы гидродинамические потери, возникающие при этом. Показана возможность существенного повышения теплоотдачи от вращающегося цилиндра за счет протока жидкости (газа) через его поверхность.

Ключевые слова: гидродинамика, теплообмен, вращающийся проницаемый цилиндр, гидродинамические потери.

1. Введение

Вращение цилиндрических тел в жидких и газообразных средах очень часто сопровождает работу технических систем. Неполный перечень таких систем включает: турбокомпрессорные установки различного назначения, насосы и вентиляторы, электродвигатели и генераторы. Совершенствование этих устройств требует изучения специфических течений сплошных сред, которые являются разновидностью вихревых и закрученных потоков [1]. Известно, что в закрученных потоках жидкостей и газов существенно интенсифицируются процессы обмена импульсом, теплотой и массой. Таким образом, исследование гидродинамики и теплообмена во вращающихся системах способствует совершенствованию конструкций технических устройств и технологических процессов.

Одной из наиболее распространенных в гидродинамике вращающихся систем является задача о течении между соосными вращающимися цилиндрами. Наряду с геометрической простотой эта задача отражает самые основные свойства потоков вблизи вращающихся в ограниченном пространстве твердых тел, включая возникновение вторичных течений, оказывающих очень большое влияние на гидродинамику и теплообмен. Несмотря на большое количество известных работ, эта

проблема продолжает привлекать внимание специалистов. Это во многом объясняется тем, что в разнообразных практических приложениях очень часто имеют место дополнительные факторы, осложняющие классическую постановку задачи. К таким факторам, например, относятся: шероховатость и рельеф поверхности, наличие вынужденного течения жидкости через кольцевой зазор. Влияние некоторых из этих факторов изучены более подробно: шероховатость [2–5], вынужденное осевое течение [3, 4]. Однако, комплексное воздействие нескольких дополнительных факторов, влияющих на динамику течения и теплообмен, на данный момент остается малоизученным. К примеру, имеющиеся к настоящему времени данные о наличии наложенного вынужденного радиального течения через поверхность вращающегося цилиндра связаны, в основном, с его влиянием на гидродинамику течения в зазоре [6–9]. Практически отсутствуют данные о влиянии радиального течения на теплообмен [10–12].

2. Постановка проблемы

Существует несколько способов увеличения теплоотдачи с поверхности вращающегося цилиндра. К основным таким способам можно отнести увеличение скорости вращения цилиндров, наложение вынужденного осевого