

УДК 541.128.35

Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И., Роменский А.В.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СЕРЕБРОКОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Одной из самых сложных задач современной химической технологии является подбор новых эффективных и экономичных катализаторов традиционных производств. Не является исключением из этого правила и процесс окислительной конверсии метанола в формальдегид. Из ныне применяемых для осуществления данного процесса катализаторов можно отметить так называемое “компактное серебро”, то есть серебряный катализатор без носителя, приготовление которого осуществляется электролитическим методом. Такой катализатор весьма стоек к дезактивирующим процессам, связанным с образованием углеродистых отложений на его поверхности, однако, что касается его отравления за счет спекания, то благодаря практически стопроцентному содержанию каталитического компонента – серебра, катализатор оказывается не достаточно долговечным на практике. Использование на формалиновых линиях “компактного серебра” характерно для стран Запада, где вопрос о сбережении энергетических и сырьевых ресурсов, в том числе дефицитного благородного металла – серебра, не так актуализирован, как, например, в странах постсоветского пространства. В Украине вот уже более полувека каталитическое серебро перед его применением в процессе окислительной конверсии метанола в формальдегид наносят на пемзу. Пемза на сегодняшний день является оптимальным по составу носителем. Она, как известно, образуется во время вулканических извержений при быстром застывании кислых лав, насыщенных водяным паром и газами. Для пемзы характерны малая теплопроводность и хорошая газопроницаемость. Пемза огнестойка и химически инертна. Однако, после ослабления экономических связей с поставщиками столь редкого и ценного продукта, связанного с противоречиями в развитии стран СНГ, поиск новых вариантов носителей для данной технологии также стал актуальной задачей [1]. На пемзу, как правило, наносят лишь 40 % (масс) серебра. Но и такая его массовая доля в катализаторе, в свете изложенного, достаточно высока. Поэтому в предыдущих работах [2] авторы настоящего сообщения исследовали основные подходы к подбору модификаторов серебряных катализаторов производства формальдегида, а в качестве носителей этих катализаторов использовали синтетические и природные материалы.

Модифицирование серебряных катализаторов производилось с использованием таких металлов, как медь (предшественник серебра в историческом разрезе данной научной проблемы, применявшийся в начале двадцатого века достаточно широко масштабно), никель, кобальт и палладий. Причем, были исследованы как физико-химические свойства образцов модифицированных катализаторов, так и кинетические закономерности их дезактивации [3,4]. Лучшим среди указанных образцов оказался серебряный катализатор, содержащий в качестве добавки кобальт.

На основании результатов опытно-промышленных исследований была приготовлена промышленная партия сереброкобальтового катализатора. Массовая доля наносимых на трегер компонентов составляла: $Ag + Co = 39,5 + 0,5 \%$ (от массы всего катализатора) [6].

Опытную промышленную партию разрабатываемого катализатора готовили в производственных условиях ПО “Азот”.

Технология сереброкобальтовых катализаторов приведена на рис. 1 и состоит из следующих операций [3]:

- 1) приготовление рабочих растворов;
- 2) пропитка гранул носителя рабочими растворами и сушка;
- 3) восстановление соединений серебра и кобальта (II) на поверхности гранул носителя;
- 4) прокаливание гранул катализатора.

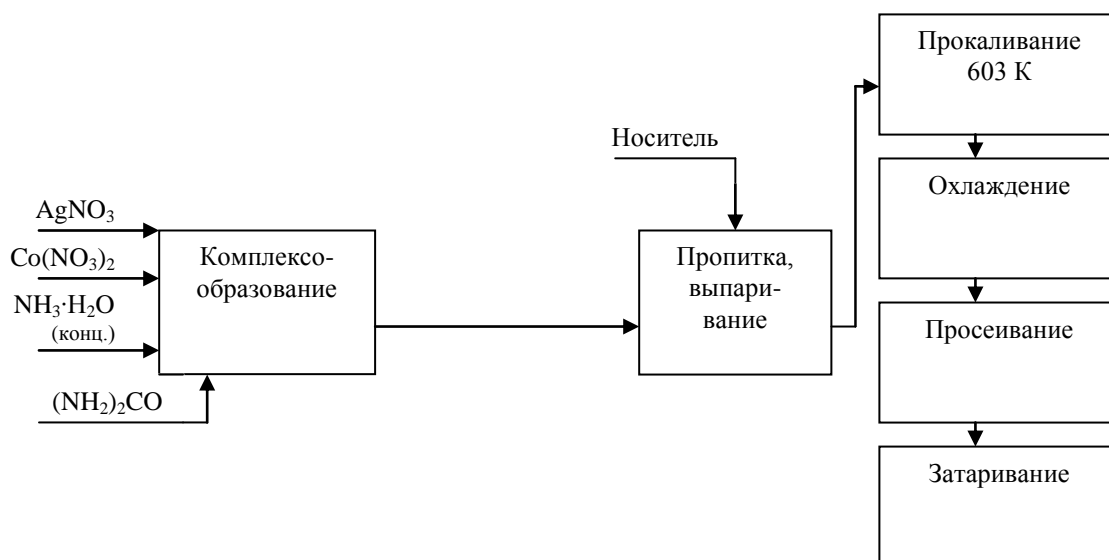
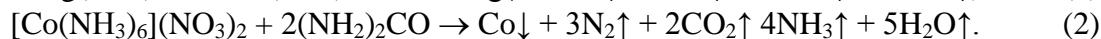
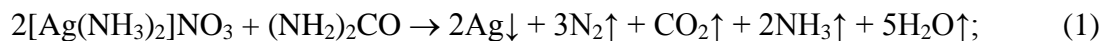


Рисунок 1 – Схема приготовления трегерных сереброкобальтовых катализаторов

В реакторе 1 растворяют 11,94 кг нитрата серебра, и 0,19 кг гексагидрата нитрата кобальта в 16 л охлажденного водного парового конденсата, затем прибавляют к раствору небольшими порциями водный раствор аммиака с массовой долей 25 % до исчезновения бурой окраски раствора и образования прозрачного раствора аммиачных комплексов серебра и кобальта (II). Лишь после этого к полученному раствору добавляют необходимое количество карбамида, рассчитанное согласно уравнениям реакций:



Для приготовления партии катализатора, необходимой для загрузки в один контактный аппарат, взвешивают 40 кг алюмосиликатного носителя, который предварительно фракционируют с помощью сит 3 с целью отбора фракции нужного гранулометрического состава (2÷5 мм). Алюмосиликатный носитель получают путем выщелачивания его азотной кислотой из обедненных фосфоритов Новоамвросиевского месторождения. Состав этого носителя, согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученным с применением ДРОН – 3, представлен в таблицы 1.

Гранулы носителя сушат, взвешивают, заливают раствором аммиачных комплексов серебра и кобальта (II), содержащим карбамид, и перемешивают при включенном обогреве чаши.

Таблица 1 – Состав алюмосиликатного носителя сереброкобальтового катализатора

Компонент	Массовые доли, %
SiO_2	96 ÷ 98
KAlSi_3O_8	1,9 ÷ 3,85
$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	0,1 ÷ 0,15

Высушенные гранулы помещают в муфельную печь 5, включают обогрев, вытяжную вентиляцию, поднимают температуру до 603 К и выдерживают при этой температуре 2,5 ч.

После прокаливания печь отключают и охлаждают катализатор до 373 К при закрытой двери печи и затем, до полного остывания, – при открытой.

Готовый катализатор просеивают на сите 3 для отделения катализаторной пыли и расфасовывают в бумажные мешки 6.

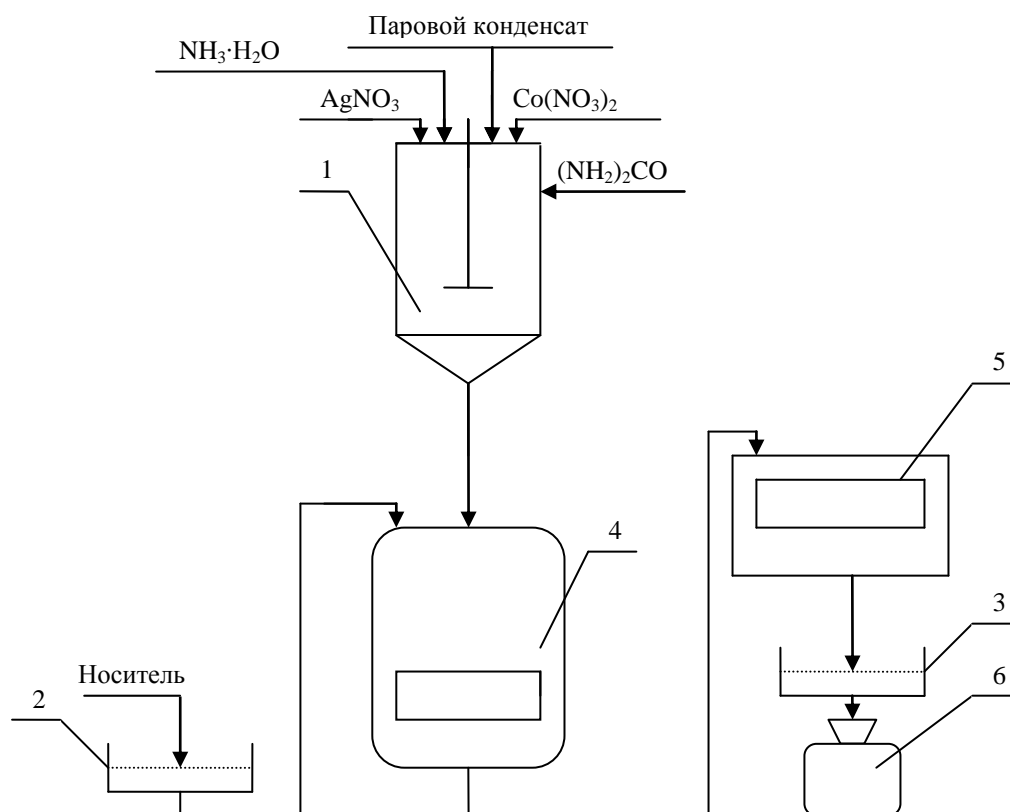


Рисунок 2 – Технологическая схема приготовления сереброкобальтовых катализаторов
 1 – реактор для получения аммиачных комплексов серебра и кобальта в смеси с карбамидом;
 2,3 – сита; 4 – реактор (чаша) для пропитки гранул носителя аммиачными карбамидом и комплексами серебра и кобальта (II); 5 – муфельная печь;
 6 – бумажные мешки

От наработанной промышленной партии опытного катализатора была отобрана представительная проба для испытаний в лабораторных условиях.

Цель испытаний – определить соответствие качества получаемого формалина на опытном модифицированном сереброкобальтовом катализаторе с требованиями ГОСТ 1625-89 на формалин и сравнить показатели процесса окисления метанола на испытуемом катализаторе с показателями на контрольном промышленном пемзосеребряном катализаторе. Условия испытания следующие: нагрузка по метанолу – 80 г/(см²·ч); температура процесса – 923 К; мольное отношение O₂: CH₃OH – 0,38; массовая доля воды в метанольно-водном растворе – 20 %;

Результаты испытаний опытной промышленной партии сереброкобальтового катализатора получения формальдегида в лабораторных условиях в сравнении с показателями на промышленном пемзосеребряном катализаторе (СНП 40 %) представлены в табл. 2.

В табл. 3 отражены показатели качества получаемого формалина на опытном сереброкобальтовом катализаторе в лабораторных условиях в сравнении с требованиями ГОСТ 1625-89 на формалин.

Таблица 2 – Результаты испытаний наработанной промышленной партии сереброкобальтового катализатора в лабораторных условиях

Конверсия метанола, % (мол)		Селективность по формальдегиду, % (мол)		Выход формальдегида, % (мол)	
опытный	СНП 40 %	опытный	СНП 40 %	опытный	СНП 40 %
89,2	88,1	88,0	88,0	78,5	77,5

Результаты лабораторных испытаний наработанного катализатора, приведенные в табл. 1 и табл. 2, показали, что опытный катализатор обеспечивает более высокий мольный выход формальдегида, чем промышленный пемзосеребряный катализатор и что формалин, получаемый на нем, соответствует требованиям ГОСТ 1625-89 “Формалин”.

По результатам лабораторных исследований наработанная опытная промышленная партия сереброкобальтового катализатора была рекомендована для промышленных испытаний.

Таблица 3 – Показатели качества формалина, получаемого на опытном сереброкобальтовом катализаторе в лабораторных условиях

Показатели качества	На опытном катализаторе	Требования ГОСТ 1625-89
Содержание формальдегида, % (мас)	38,5	37,5 ÷ 38,5
Содержание метанола в формалине, % (мас)	3,4	3 ÷ 8
Содержание кислот в пересчете на муравьиную, % (мас)	0,012	не более 0,02

Промышленные испытания проводили в контактном аппарате № 7 цеха № 7 по производству формалина и уротропина Северодонецкого ПО “Азот” в течение производственного цикла 120 дней и на длительность работы.

В табл. 4 представлены показатели качества формалина и технологические параметры работы контактных аппаратов № 6 и № 7, работающих на промышленном катализаторе СНП 40 % и испытуемом сереброкобальтовом катализаторе, соответственно, во время испытания на длительность работы. Данные взяты из рабочих журналов по ведению технологического процесса производства формалина и представляют собой усредненные показатели за каждый месяц работы.

Таблица 4 – Усредненные технологические показатели процесса производства формалина на промышленном катализаторе СНП 40 % (№ 6) и опытном сереброкобальтовом катализаторе (Ag + Co = 39,5 + 0,5 % (мас), № 7)

Время работы, мес.	Нагрузка по метанолу, л/ч		Температура в контактном аппарате, К		Содержание формальдегида, % (мас)		Содержание метанола, % (мас)		Содержание кислот, % (мас)	
	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7
1	1860	1860	923	923	36,4	37,8	4,9	3,4	0,022	0,019
2	1860	1860	928	928	36,9	38,4	5,9	4,8	0,019	0,018
3	1810	1770	928	928	38,0	39,6	5,5	4,4	0,018	0,016
4	1760	1760	923	923	36,7	39,0	5,4	4,3	0,016	0,015

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что при технологических параметрах процесса получения формалина, принятых на Северодонецком ПО “Азот”, испытуемый сереброкобальтовый катализатор “работал” 4 месяца. Формалин, получаемый на разработанном катализаторе, за все время его работы соответствовал ГОСТ 1625-89 на формалин (в случае, когда концентрация формальдегида в получаемом формалине превышала 38,5 % (мас), – верхний предел, предусмотренный ГОСТ 1625-89, – его разбавляли водой). В составе формалина, производимого на испытуемом катализаторе, содержится больше формальдегида и меньше метанола, чем в составе формалина, получаемого на катализаторе СНП, что говорит о меньшей степени дезактивации модифицированного катализатора. Также отмечено и меньшее содержание муравьиной кислоты, что существенно важно для большинства потребителей формалина.

По результатам промышленных испытаний разработанного сереброкобальтового катализатора можно сделать следующие выводы.

1. Испытуемый сереброкобальтовый катализатор проработал в производственных условиях 4 месяца. За все время его работы качество производимого на нем формалина соответствовало ГОСТ 1625-89.

2. При одних и тех же нагрузках по метанолу и температуре ведения процесса сереброкобальтовый катализатор обеспечивает большее содержание формальдегида в формалине и меньшее содержание метанола, чем применяемый в настоящее время ка-

тализатор СНП. Это свидетельствует о меньшей степени его отравления за тот же период эксплуатации.

3. Разработанный нанесенный сереброкобальтовый катализатор можно рекомендовать для широкого внедрения в агрегатах производства формалина.

Литература

1. Огородников С. К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 279 с.
2. Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И. и др. Исследование серебряных катализаторов получения формальдегида, нанесенных на алюмосиликатный носитель. // Интегровані технології та енергозбереження.– Харьков: НТУ "ХП", – 2004.– № 4.– С. 71-75.
3. Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И., Савенков. А.С. Исследование каталитических свойств модифицированных кобальтом серебряных катализаторов в процессе окисления метанола в формальдегид. // Интегровані технології та енергозбереження. – Харьков: НТУ "ХП", – 2004. – № 1. – С. 89-93.
4. Бутенко А.Н, Отводенко С.Э., Русинов А.И., Савенков А.С. Кинетика окислительного дегидрирования метанола в формальдегид на сереброкобальтовых катализаторах. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2004. № 29, Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – С. 162-166.

УДК 541.128.35

Бутенко А.М., Отводенко С.Е., Русинов А.І., Роменський О.В.

ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ СРІБНОКОБАЛЬТОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

У статті наведена технологія срібнокобальтових катализаторів на алюмосилікатному носії, отриманому зі збіднених фосфоритів Новоамвросієвського родовища, також є описаними результати їх лабораторних та промислових випробувань. Зроблено висновки про те, що срібно кобальтовий катализатор має меншу інтенсивність отруєння, порівняльно з промисловим срібним катализатором, зміст формальдегіду у формаліні при його використанні – більше, а також про те, що є усі підстави рекомендувати цей катализатор до широкого упровадження його в агрегатах формалінових ліній.