Список літератури:1. *Бойчук Ю.Д., Солошенко Е.М., Бугай О.В.* Екологія і охорона навколишнього середовища: Навчальний посібник. – Суми: ВТД “Університетська книга”, 2002. – 284 с. **2.** *Джигирей В.С.* Екологія та охорона навколишнього природного середовища: Навчальний посібник. 2-ге вид., стер. – К.: Т-во “Знання”, КОО, 2002. – 203 с. **3.** *Корсак К.В.,* Плахотнік *О.В.* Основи екології: Навчальний посібник. – 3-тє вид., перероб. и доп. – К.: МАУП, 2002. – 296 с. **4.** *Вронский В.А.* Прикладная экология. Ростов н/Д, 1996.

Надійшла до редколегії 20.09.06

УДК 541. 128. 35

А.Н. БУТЕНКО, канд. техн. наук;
С.Э. ОТВОДЕНКО; ***М.В. КРЯЖЕВА***, канд. техн. наук;
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В статті методами дериватографічного аналізу та кінетичних досліджень визначени основні фізико-химические характеристики процесу відновленя сполук срібла і паладию (II) при приготуванні модифікованих паладием каталізаторів СНП виробництва формальдегіду, зроблено висновок про те, що період технологічного перебігу таких каталізаторів порівняльно з чисто срібними промисловими каталізаторами може бути підвищено.

In work with the help of the thermografic analysis and kinetic investigations had determined of the main physical and chemical indices of the process of restoration of combination of the silver and palladium (II) by preparation modification palladium of catalysts SNP of the production formaldehyde hade proposed the explanation about that period of thecnologic of the run is higher that cleanly silver industrial catalysts.

Введение. В настоящее время газофазное каталитическое окисление метанола в большинстве стран СНГ осуществляют на серебряном катализаторе СНП (серебро, нанесенное на пемзу). Практически все формалиновые линии отечественной промышленности вот уже более полувека работают с использованием таких катализаторов, при этом массовая доля серебра составляет 40 % (высококонцентрированные катализаторы) [1]. Неоднократно проводились опыты по уменьшению количества серебра на носителях до разных пределов. Минимальным технологически целесообразным значением оказалось содержание серебра, массовая доля которого равнялась 16 % (низкоконцентрированные катализаторы). Традиционное использование катализаторов СНП в производстве формальдегида обусловлено такими их особенностями, как

стойкость к спеканию, отсутствие четко выраженных кислотно-основных свойств, малая насыпная плотность. Однако мольный выход формальдегида на таких катализаторах при оптимальных условиях проведения процесса не превышает 74 ÷ 78 %. Поэтому в Украине и в других странах многие авторы исследуют модифицирующее действие различных по природе добавок.

Обычно при введении модификаторов преследуется цель повысить активность катализатора СНП, однако до настоящего времени в приведенных публикациях не сообщается мотивация, в соответствии с которой исследователи останавливают свой выбор именно на той или иной добавке. Авторы данного сообщения в предыдущих работах [2, 3] избрали иной путь, следуя которому стало возможным принципиально изменить подходы к модифицированию трегерных (нанесенных) катализаторов технологии формальдегида. То есть – производить подбор модифицирующих добавок, влияющих на структурные изменения основного каталитического вещества или те побочные процессы, которые имеют место при протекании каталитической реакции производства формальдегида из метанола. Так, предварительные исследования указывают на то, что модификатор либо не должен образовывать с серебром твердые растворы, а значит, замедлять в таком случае процесс спекания (необратимую дезактивацию) последнего, либо обладать способностью поглощать и активировать водород, выделяющийся как побочный продукт окислительной конверсии метанола в формальдегид, восстанавливая при этом отложившиеся на поверхности катализатора высокомолекулярные углеродистые соединения, например, до метана (то есть – замедлять необратимую дезактивацию последнего). В качестве добавок, наиболее отвечающих указанным критериям, были выбраны переходные металлы восьмой группы периодической системы и, в частности, кобальт, никель и палладий [3, 4]. Кобальт и никель, как известно не взаимодействуют с серебром ни в части образования химических соединений в твердом состоянии, ни в части образования твердых растворов [5]. Однако все три перечисленных металла способны поглощать и активировать водород, особенно – палладий. Целью настоящей работы является исследование термических и кинетических процессов восстановления соединений серебра и палладия (II) на носителе (пемзе), имеющих место при приготовлении модифицированного катализатора СНП.

Экспериментальная часть. В соответствии с предыдущими работами [4], для получения модифицированного палладием катализатора, пемзу с

размером гранул 2 ÷ 4 мм обрабатывали азотной кислотой (ω (HNO_3) = 60 %) при температуре 333 К и промывали до отрицательной пробы на анионы NO_3^-. Затем добавляли аммиачные комплексы, предварительно приготовленные на основе $AgNO_3$ и $Pd(NO_3)_2$ согласно уравнениям реакций:

$$AgNO_3+2(NH_3\cdot H_2O)_{(конц)} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]NO_3+2H_2O, \quad (1)$$

$$Pd(NO_3)_2+4(NH_3\cdot H_2O)_{(конц)} \rightarrow [Pd(NH_3)_4](NO_3)_2+4H_2O. \quad (2)$$

Полученные комплексные соединения находились в таком массовом соотношении, чтобы суммарная массовая доля нанесенных металлов составляла 40 % от массы катализатора, при этом массовую долю серебра выдерживали на уровне 39,5 ÷ 39,9 %, а массовую долю палладия – на уровне 0,1 ÷ 0,5 %. Затем указанные компоненты смешивали с раствором карбамида, который выполнял функцию восстановителя соединений серебра и палладия (II). Аммиачные комплексы использовали в целях стабилизации термической устойчивости карбамида и увеличения восстанавливающей способности реакционной смеси [6]. Восстановление серебра и палладия происходило в соответствии с реакциями, которые можно представить следующими уравнениями:

$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3+(NH_2)_2CO \rightarrow 2Ag\downarrow+3N_2\uparrow+CO_2\uparrow+5H_2O+2NH_3\uparrow, \quad (3)$$

$$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2+(NH_2)_2CO \rightarrow Pd\downarrow + 3N_2\uparrow+CO_2\uparrow+5H_2O+2NH_3\uparrow. \quad (4)$$

Исследование процесса восстановления соединений серебра и палладия (II) на носителе при приготовлении серебропалладиевых катализаторов СНП осуществляли с помощью дериватографа типа ОД – 103, так как термографический метод дает возможность получить кинетическую модель процесса модифицирования.

Анализ кривой ДТА в режиме линейного повышения температуры (рис. 1) показывает, что экзотермический эффект восстановления соединений серебра становится заметным при 473 К, достигает максимума при 653 К и заканчивается при 685 К, а для восстановления соединений (II) палладия это, соответственно – 553 и 763 К, эта же температура является и температурой окончания формирования катализатора. Безусловно, что она значительно ниже температуры формирования катализатора СНП, полученного термическим восстановлением серебра:

$$2AgNO_3 \xrightarrow{t} 2Ag\downarrow+2NO_2\uparrow+O_2\uparrow. \quad (5)$$

По данным [7] в последнем случае она достигает значения 1056 К. В связи с этим есть основания полагать, что приготовленный описанным выше способом катализатор не будет нуждаться в так называемой “разработке”, так как, рекристаллизация серебра заканчивается при 685 К, то есть в интервале 0,4 ÷ 0,6 от температуры Таммана. Это способствует активации серебра, что, в конечном счете, приводит к повышению количества адсорбирующегося кислорода в процессе эксплуатации катализатора СНП [1]. Кроме того, приготовление катализатора идет в восстановительной среде (3, 4), в отличие от (5), когда присутствует кислород как один из продуктов реакции. Наличие последнего в процессе приготовления катализатора приводит к уменьшению зерен серебра [6], а значит, к более быстрому их спеканию, то есть – к ухудшению технологических показателей процесса окислительной конверсии метанола в формальдегид.

Математическая модель. В качестве кинетического уравнения, наиболее точно описывающего процесс восстановления соединений серебра и палладия (II) при приготовлении модифицированного катализатора СНП, была выбрана следующая зависимость:

$$\frac{d\sim}{d^2} = K(1-\sim)^n, \qquad (1)$$

где – α –степень потери массы образца, д.е.;

τ – время термообработки, с;

K – константа скорости, $с^{-1}$;

n – порядок реакции.

При подстановке в уравнение (1) величины тепловыделения, вычисленной по данным эксперимента, можно придти к зависимости степени потери массы образца от энтальпии процесса:

$$1-\sim = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{об}}, \qquad (3)$$

где – $\frac{dH}{dt}$ – скорость тепловыделения всего процесса, Дж/с;

$\Delta H_{об}$ – общая энтальпия всего процесса, Дж;

ΔH_i – частичная энтальпия процесса, Дж.

Величину константы скорости находили из ее зависимости от температуры, описываемой уравнением Аррениуса:

$$\frac{dH_i}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{об}} = K_0 e^{\frac{-E}{RT}} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_{об}}\right)^n , \quad (4)$$

где – K_0 – константа скорости, $с^{-1}$;

E – энергия активации процесса, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

Т – температура, К.

Кинетические параметры процесса модифицирования катализатора СНП палладием находили решением системы восьми уравнений, составленных на основе восьми температурных точек T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8, взятых на экспериментальной кривой ДТА. Величину тепловыделения $\frac{dH_i}{dt}$ измеряли по длине ординаты ДТА в точке t_i. Найденные параметры сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса восстановления соединений Ag и Pd (II)

Физико-химические и кинетические показатели	ω (Ag + Pd) = 39,5 + 0,5 % (мас.)							
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8
Время τ, мин	50	55	59	68	82	84	87	94
Температура Т, К	478	483	653	573	553	553	763	633
Частичная энтальпия ΔH_i, Дж	1194	1374	1897	1897	1159	1134	2936	1842
Мгновенная скорость тепловыделения $\frac{dH_i}{dt}$, Дж/К	7,2	28	55,2	55,2	7,6	29	48	53
Общая энтальпия реакции $\Delta H_{об}$, Дж	5232				5081			
Порядок реакции n	1,04				0,94			
Константа скорости K_0, $час^{-1}$	0,912				0,908			

Таблица 2

Энергия активации процесса восстановления соединений Ag и Pd (II) и мольный выход CH_2O на образцах катализатора СНП и модифицированного катализатора

Состав катализатора	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Мольный выход формальдегида, %

ω (Ag) = 40 %	47,5	78,5
ω (Ag) = 39,5 % + ω (Pd) = 0,5 %	71,3	76,1
ω (Ag) = 39,8 % + ω (Pd) = 0,2 %	59,8	77,6
ω (Ag) = 39,9 % + ω (Pd) = 0,1 %	49,2	78,4

Полученные при проведении реакции восстановления образцы охлаждали и помещали в количестве 7 $см^3$ в кварцевый проточный реактор. Процесс окислительной конверсии метанола в формальдегид проводили при следующих технологических параметрах: нагрузка на катализатор по метанолу – 80 $г/см^2 \cdot ч$; массовая доля воды в метанольно-водной смеси – 20 %; мольное отношение O_2:CH_3OH – 0,38; температура конверсии – 923 К.

Сопоставление активности образцов катализаторов в части мольного выхода формальдегида (табл. 2) со значением кажущейся энергии активации процесса восстановления соединений карбамидом показывает, что между указанными величинами существует определенная корреляция, которая дает возможность по значению $E_{акт}$ качественно оценить влияние как природы модифицирующей добавки, так и ее содержанияе в катализаторе.

Выводы. Таким образом, проведенные дериватографические и кинетические исследования катализаторов СНП и модифицированных раллидем катализаторов позволяют заключить, что массовая доля добавки к серебру должна превышать 0,1 %. Дериватографический метод исследований процесса приготовления серебряных катализаторов, модифицированных палладием, позволяет установить, что при массовой доле палладия в серебре, равной 0,1 % мольный выход формальдегида практически не снижается, однако при этом массовая доля углеотложений, то есть обратимое отравление, в течение первых 50-ти часов работы снижается примерно в 1,5 раза, что позволяет увеличить период промышленной эксплуатации.

Список литературы: 1. *Бутенко А.Н. Савенков А.С.* Серебряные катализаторы окислительной конверсии метанола в метаналь. // ЖПХ, 2000. – с. 1856 – 1860. **2.** *Огородников С.К.* Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. ÷ 280 с. **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. // Інтегровані технології та енергозбереження. // Щоквартальний науково-практичний журнал.–Харьков: НТУ "ХПІ",–2004.– № 1. – С. 89 ÷ 93. **4.** *Топор Н.Д., Огородова Л.П.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: МГУ, 1987. ÷ 190 с. **5.** *Корнилов И.И., Матвеева Н.М. и др.* Металлохимические свойства элементов периодической системы. – М.: Наука, 1966. – 351 с. **6.** *Никандрова Л.И.* Химические способы получения ме-

таллических покрытий. – Л.: Машиностроенеие, 1971. – 104 с. **7.** *Кряжева М.В.* Технология регенерации нанесенных серебряных катализаторов окисления метанола. Автореферат диссертации кандидата технеических наук. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2004. – 20 с.

Поступила в редколлегию 18.09.06

УДК 634.7:577.164.2;547.631.4

Р.Ю. ПАВЛЮК, докт. техн. наук, ХДУХТ, Харків
Н.В. ДІБРІВСЬКА, здобувач, ПУСКУ, Полтава
Т.В. КРЯЧКО, здобувач, ХДУХТ, Харків

ВПЛИВ ПОДРІБНЕННЯ І БЛАНШУВАННЯ НА ПРОЦЕС ФЕРМЕНТАТИВНОГО ОКИСЛЕННЯ L-АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ І УТВОРЕННЯ ОРТОХІНОНІВ В ДИКОРОСЛИХ ЯГОДАХ

В статті розглядаються закономірні зміни при подрібненні дикорослих ягід, безпосередньо ферментативне окислення L-аскорбінової кислоти та фенольних сполук. Показано, що бланшування ягід перед подрібненням лише частково затримує процес ферментативного окислення. Це доводить необхідність пошуку нових методів обробки дикорослої сировини з метою інактивації ферментів.

The article deals with the natural changes in the process of wild berries chopping, direct ferment oxidizing of L-ascorbic acid and phenol combinations. It is shown that blanching of berries before chopping only partially stops the ferment oxidizing process. This proved the necessity of finding new methods of wild raw material processing in order to inactivate ferments.

Регіони України багаті такою сировиною як горобина чорноплідна, бузина чорна, калина потенціал яких використовується на 10...12 %. Їх цінність характеризується високим вмістом біологічно активних речовин, особливо вітамінів, поліфенолів та пектинових речовин [1, 3].

Один з напрямків розвитку переробної промисловості полягає в поліпшенні існуючих і створенні новітніх технологій, які дозволять не тільки найбільш повно використати поживні речовини, що містяться в рослинній сировині, але й не допускати змін біологічної цінності продуктів під час теплової обробки [2].

Традиційно ягоди перед сушінням або одержанням пюре, паст піддають технологічним операціям з метою інактивації окислювальних ферментів (ас-