

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

На правах рукопису

**Кряжева Марія Володимирівна**

УДК 546.57:66.094.373

**ТЕХНОЛОГІЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ НАНЕСЕНИХ СРІБНИХ  
КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент,  
Бутенко Анатолій Миколайович,  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут, професор кафедри загальної та неорганічної хімії.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,  
Тошинський Володимир Ілліч,  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут, завідувач кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем і екологічного моніторингу

кандидат технічних наук, доцент,  
Суворін Олександр Вікторович,  
Севєродонецький технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля Міністерства освіти і науки України, м. Севєродонецьк, завідувач кафедри технології неорганічних речовин

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра технології неорганічних речовин, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпропетровськ

Захист дисертації відбудеться “30” вересня 2004 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” (61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “26” серпня 2004 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

**ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**Актуальність теми дисертації.** Однієї з областей застосування срібних каталізаторів є окиснення спиртів у відповідні альдегіди. В країнах далекого зарубіжжя (Німеччина, Франція, США) у виробництві формальдегіду з метанолу як каталізатор використовують компактне електролітичне срібло. В Україні через практичну відсутність покладів срібла формальдегід одержують на нанесених срібних каталізаторах типу СНП (срібло на пемзі), які після технологічного пробігу втрачають необхідну активність і внаслідок чого їх піддають повній руйнації з метою утилізації срібла. Через те, що це призводить до цілковитої втрати дорогого та дефіцитного носія - пемзи і часткового загублення срібла, то актуальним постає питання розробки такої технології регенерації відпрацьованих каталізаторів СНП, завдяки якій каталітична активність регенованих контактів могла б відповідати показникам щойновиготовлених каталізаторів. Така технологія повинна також передбачати повне збереження носія, зменшення або ліквідацію утрат срібла, і таким чином сприяти скороченню кількості відходів.

На теперішній час в Україні подібна технологія регенерації деактивованих каталізаторів СНП знаходиться на стадії опрацювання. Вищевикладене визначило актуальність напрямку досліджень, сутність яких полягала в розробці теоретичних аспектів та впровадженні у виробництво технології регенерації нанесених срібних каталізаторів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Здобувач як виконавець проводив дослідження у рамках держбюджетних тем “Окисно-відновні процеси на оксидних системах у високотемпературному каталізі” (№ Д.Р. 0100U001697), “Розробка фізико-хімічних основ технологій напівпродуктів і нових видів комплексних добрив на базі сировини України” (№ Д.Р. 0103U001523), які входили до плану прикладних НДР МОН України.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка технології регенерації відпрацьованих промислових нанесених срібних каталізаторів окиснення метанолу у формальдегід, яка дозволить зберегти носій – пемзу та відновити їх каталітичну активність до рівня щойновиготовлених каталізаторів СНП.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі наступні задачі:

- дослідити фізико-хімічні і каталітичні властивості щойновиготовленого, відпрацьованого та регенованого каталізаторів СНП методами електронно-мікроскопічного, дериватографічного, спектроскопічного, рентгеноструктурного і хроматографічного аналізу, щоб виявити причини дезактивації відпрацьованих каталізаторів;

- установити взаємозв'язок між структурними параметрами (розміри зерен срібла, період його кристалічної ґратки, питома поверхня) щойновиготовленого та відпрацьованого каталізаторів та їх каталітичними властивостями;

- вивчити процес видалення вуглецевих відкладень із відпрацьованого каталізатора СНП, визначити найбільш ефективний окиснювач накопиченого вуглецю та оптимальні технологічні параметри цього процесу на базі дослідження його кінетики;

- дослідити процес активації нанесеного срібла шляхом його розчинення в нітратній кислоті та відновлення отриманого нітрату аргентуму щоб виявити найбільш ефективний спосіб відновлення та знайти оптимальний технологічний режим проведення цього процесу на основі вивчення його кінетичних закономірностей;

- розробити ефективну технологію регенерації відпрацьованих катализаторів СНП завдяки якій регенерувати промислово партію катализаторів;

- провести дослідно-промислово випробування регенованого катализатора СНП і за їх результатами опрацювати технологію його регенерації в промислових умовах.

*Об'єкт дослідження* – відпрацьовані, щойновиготовлені та регеновані промислові катализатори типу СНП.

*Предмет дослідження* – розробка технології регенерації відпрацьованих катализаторів СНП, які мали б такі ж каталітичні властивості, як і щойновиготовлені.

*Методи дослідження.* Фізико-хімічні особливості катализаторів визначали за допомогою рентгено-структурного, диференційно-термічного, мас-спектрометричного та електронно-мікроскопічного аналізу. Каталітичні властивості катализаторів досліджували в проточному реакторі в адіабатичному режимі згідно з вимогами діючих стандартів. Фізико-хімічні та технологічні закономірності процесу регенерації вивчали із залученням термодинамічних та кінетичних методів.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

На підставі проведених фізико-хімічних і кінетичних досліджень щойновиготовлених та відпрацьованих катализаторів СНП встановлено:

- зниження каталітичної активності відпрацьованого катализатора СНП обумовлене на 64 % його навуглецюванням, на 34 % - спіканням і на 2 % - накопиченням домішок сполук натрію, кальцію та феруму;

- кореляцію ступеня навуглецювання катализатора з величиною викривлення кристалічної ґратки срібла, пов'язаної з її розширенням, яке обумовлене утворенням твердих розчинів срібла з киснем;

- величину дезактивації нанесеного срібла за рахунок спікання, яке пов'язане зі зміною розмірів зерен срібла;

- відсутність кореляції між значенням питомої поверхні катализатора СНП і його каталітичною активністю в реакції окиснення метанолу у формальдегід, що дозволило віднести останню до структурнозалежних.

В процесі розробки технології регенерації відпрацьованих катализаторів виявлено:

- механізм видалення вуглецевих відкладень в присутності нітрату калію, особливість якого полягає в окисненні карбону нітрогеном при температурі розкладання нітрату калію з утворенням монооксиду карбону. На підставі цього створена кінетична модель, що дає змогу проводити окисну регенерацію відпрацьованих катализаторів СНП у залежності від ступеня їх навуглецювання;

- можливість, умови та параметри вимивання накопичених сполук натрію, калію, кальцію і феруму (II) екологічно м'яким розчинником - хлоридом амонію. Запропоновано механізм цього процесу, а також визначена його кінетика;

- необхідність активації нанесеного срібла шляхом його розчинення в нітратній кислоті з подальшим відновленням утвореного нітрату аргентуму;

- можливість хімічного відновлення нітрату аргентуму карбамідом в момент, коли обидва реагенти знаходяться в розтопленому стані. Встановлено, що формування каталізатора СНП при цьому закінчується вже при 753 К. На основі вище означеного створена кінетична модель процесу відновлення.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблена технологія регенерації відпрацьованого промислового каталізатора СНП окиснення метанолу в формальдегід, виготовлена дослідна партія регенованого каталізатора СНП та проведені промислові випробування на СДВП “Об’єднання Азот”, м. Сєверодонецьк.

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні положення дисертаційної роботи одержані здобувачем особисто. Серед них: участь у фізико-хімічних дослідженнях (спектроскопія, електронна мікроскопія, рентгенографія, дериватографія), в аналізі та математичній обробці отриманих результатів; проведення експериментів щодо окисної регенерації відпрацьованого каталізатора СНП у присутності нітрату калію, вимивання з нього домішок, що накопичилися, розчином хлориду амонію, а також срібла - нітратною кислотою. Запропонована й апробована методика хімічного відновлення нітрату аргентуму карбамідом у розтопі. Здобувач запропонував трьохступеневу технологію регенерації відпрацьованих промислових нанесених срібних каталізаторів виробництва формальдегіду та приймав участь у створенні технологічної інструкції щодо регенерації промислової партії каталізатора СНП з метою впровадження її у виробництво.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародних конференціях: на II та III Українській науково-технічній конференції по каталізу (м. Сєверодонецьк, 2000, 20002 р.); “Сучасні проблеми каталізу” (м. Донецьк, 2000 р.); на Міжнародній науково-технічній конференції “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ” (м. Одеса, 2001 р.); на Міжнародній науково-методичній конференції “Экология – образование, наука и промышленность” (м. Белгород, 2002 р.); на Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2002, 2003 р.); “Благородные и редкие металлы” (БРМ-2003) (м. Донецьк, 2003 р.).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані в 15 статтях, 1 деклараційному патенті України, 9 тезах доповідей конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 8 додатків. Повний обсяг дисертації складає 203 сторінки; 22 ілюстрації за текстом; 11 ілюстрацій на 11 сторінках; 34 таблиці за текстом; 5 таблиць на 5 сторінках; 8 додатків на 50 сторінках; 112 використаних джерел на 11 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, освітлено наукове і практичне значення задач досліджень, поставлено мету та вказано пріоритетні шляхи її досягнення, подано загальну характеристику роботи.

**В першому розділі** наведені відомості про сучасні технології регенерації відпрацьованих катализаторів СНП. Проведений критичний аналіз і підкреслені недоліки існуючих технологій регенерації.

Із літературних джерел випливає, що ще не напрацьована технологія регенерації відпрацьованих катализаторів СНП, за допомогою якої можна було б повністю відновити їх каталітичну властивість. Є окремі припущення, що для цього необхідно здійснювати не тільки видалення вуглецевих відкладень, але проводити як перерозподіл срібла на поверхні носія, так і знешкоджувати ознаки його рекристалізації і спікання.

**У другому розділі** розглянуто методики фізико-хімічних та кінетичних досліджень щойновиготовлених та відпрацьованих катализаторів СНП окиснення метанолу.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей катализаторів використовували методи газової адсорбції, диференційно-термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, лазерної мас-спектрометрії, електронної мікроскопії.

Визначення активності катализаторів проводили в проточному реакторі за умов атмосферного тиску при 923 К та об'єму катализатора  $7,0 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Для досліджень використовували паро-газову суміш з мольною часткою метанолу (СН<sub>3</sub>ОН) 96 % і навантаженням щодо метанолу 100 г/см<sup>2</sup>·год. Як окиснювач застосовували кисень повітря при мольному відношенні О<sub>2</sub>:СН<sub>3</sub>ОН=0,38.

**У третьому розділі** подано результати кінетичних та фізико-хімічних досліджень щойновиготовленого та відпрацьованого катализаторів СНП.

Експериментальне співставлення каталітичної активності зразків щойновиготовленого та відпрацьованого катализатора показало зменшення мольного виходу формальдегіду на відпрацьованому катализаторі на 9,3 %.

Фізико-хімічні дослідження цих зразків виявили зміну структурних параметрів катализаторів СНП (табл. 1, зразки 1 та 4). Так, розмір зерен срібла у відпрацьованому катализаторі в 1,5 рази менший, а параметр його ґратки приблизно в 6 разів більший, ніж у срібла в щойновиготовленому катализаторі, питома поверхня ж практично не змінюється. При цьому масова частка вуглецю у відпрацьованих зразках катализатора збільшилась приблизно в 500 разів.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники зразків катализаторів СНП: відпрацьованого (1), регенованого в присутності повітря (2), регенованого в присутності нітрату калію (3), щойновиготовленого (4)

Зразок катализатора	Мольний вихід формальдегіду, % мол.	Масова частка вуглецю, % мас.	Відносна зміна параметра кристалічної ґратки срібла, $\Delta a/a \cdot 10^4$	Розміри зерен срібла, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
1	68,0	4,910	3,92	36,0	0,9
2	74,2	0,024	3,79	35,1	0,78
3	75,6	0,013	3,42	38,5	0,88
4	77,3	0,012	-0,73	53,5	1,0

Отримані дані підтверджують теоретичні передумови Тьомкіна-Лежньової проте, що загальна дезактивація нанесених катализаторів в процесах органічного синтезу відбувається як за рахунок навуглецювання поверхні, так і за рахунок їх структурних змін.

Згідно з рівнянням:

$$V = -k_1(1/\exp(-\tau/(0,6t_1)))^n \cdot C(O_2)^m - k_2(1/\exp(-\tau/(0,4t_2)))^{n_1} \cdot C(O_2)^{m_1},$$

де  $V$  – швидкість загальної дезактивації каталізатора СНП, ммоль/г·год;

$k_1, k_2$  – сталі швидкості дезактивації відповідно процесів науглецювання та спікання,  $ч^{-1}$ ;

$n$  – порядок реакції відносно науглецювання;

$m$  – порядок реакції за киснем при перебігу процесу науглецювання;

$n_1$  – порядок реакції за сріблом при протіканні процесу спікання;

$m_1$  – порядок реакції за киснем при спіканні срібла;

$t_1$  – стала науглецювання;

$t_2$  – стала спікання,

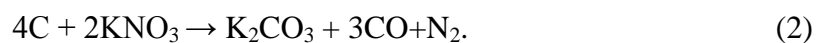
було розраховано, що загальна дезактивація каталізаторів СНП на 64 % виникає за рахунок науглецювання, і на 34 % за рахунок спікання. Як показали мас-спектрометричні дослідження, проведені на кафедрі загальної та експериментальної фізики за участю здобувача, останні 2 % дезактивації пов'язані із присутністю домішок сполук натрію, кальцію та феруму, які були занесені у процесі експлуатації на поверхню каталізаторів. Усі наведені вище результати кінетичних та фізико-хімічних досліджень вказують на необхідність регенерації відпрацьованих каталізаторів з метою видалення вуглецю, накопичених домішок і активації срібла.

Традиційна технологія видалення вуглецевих відкладень полягає у “термічному” випалюванні вуглецю на повітрі. На рис. 1 наведена дериватограма цього процесу, яка свідчить про те, що навіть при температурі печі 923 К має місце перегрівання каталізатора на 300 градусів за рахунок екзотермічності реакції:



що призводить до подальшого спікання та агломерації нанесеного срібла.

У зв'язку з цим запропонована технологія окисної регенерації каталізатора СНП у присутності інших окисників. На підставі теоретичних уявлень про окисні властивості речовин та термодинамічні умови здійснення процесу був обраний ефективний окиснювач вуглецевих відкладень – нітрат калію. При цьому процес вилучення вуглецю перебігає згідно з рівнянням реакції:



Дериватографічні дослідження видалення вуглецевих відкладень вказують на те, що при “хімічному” окисненні вуглецю відсутнє перегрівання каталізатора СНП по відношенню до його оптимальної температури промислової експлуатації 923 К (рис.2).

Фізико-хімічні дослідження мас-спектрометричним методом показали, що “хімічне” окиснення вуглецевих відкладень (табл.1, зразок 3) призводить до більш повного видалення із каталізатора вуглецю по відношенню до термічного методу (табл.1, зразок 2). Аналіз даних табл.1 показує, що в процесі видалення вуглецю як одним, так і другим методами практично не змінюється така фізико-хімічна характеристика як питома поверхня каталізатора, але інші, наприклад, розмір зерен срібла при “хімічному” відновленні дещо збільшується, а період його кристалічної ґратки змінюється в бік її звуження у порівнянні з відпрацьованим каталізатором. На нашу думку, це має місце за рахунок срібла, що відновлюється та витоплюється із носія за допомогою монооксиду карбону, який

утворюється в процесі “хімічного” видалення вуглецю із відпрацьованого каталізатора згідно з рівнянням (2).

Рис. 1. Крива ДТА процесу видалення вуглецю із відпрацьованих каталізаторів СНП “термічним” способом

1- крива підйому температури печі;

2- диференційна крива підйому температури зразка каталізатора

Рис. 2. Крива ДТА процесу видалення вуглецю із відпрацьованих каталізаторів СНП “хімічним” способом

**В четвертому розділі** наведені дані досліджень процесу вимивання домішок сполук натрію, кальцію та феруму (II), які накопичилися в наслідок довготривалої промислової експлуатації, а також сполук калію, які були привнесені у процесі видалення вуглецю у присутності “хімічного” окисника. Під час видалення вказаних сполук як розчинники використовували воду, хлоридну кислоту та хлорид амонію.

В процесі експериментів виявлено, що найбільш ефективним розчинником вказаних домішок є хлорид амонію, бо за допомогою води можна повністю видалити тільки сполуки натрію і калію; діапазон застосування хлоридної кислоти обмежується температурними рамками випарування газоподібного HCl. Кінетика процесу вимивання вказує на ідентичність його перебігу відносно видалення усіх домішок у присутності хлориду амонію (рис. 3).

Рис. 3. Криві вимивання сполук натрію, калію, кальцію та феруму із відпрацьованого каталізатора СНП хлоридом амонію концентрацією 2 моль/л при 368 К

Було встановлено оптимальну температуру процесу – 368 К, та концентрацію хлориду амонію – 2 моль/л. Значення уявної енергії активації процесу вимивання домішок знаходиться в межах від 15 до 28 кДж/моль, що вказує на гальмування його за рахунок масопереносу.

Розрахунки здійснювали з використанням узагальненого кінетичного рівняння:

$$C_i = C_i^0(1 - \exp(-\alpha_i \tau)),$$

де  $C_i$  – концентрація сполуки в розчині;

$C_i^0$  - концентрація цієї сполуки в каталізаторі, який регенерують;

$\alpha_i$  - константа, яка враховує особливості дифузії розчинника.

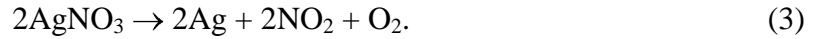
У даному розділі наведено також результати досліджень каталітичної активності регенованих контактів за першим ступенем регенерації, який включає процес видалення як вуглецю, так і домішок. Їх аналіз свідчить про те, що це призводить до збільшення мольного виходу формальдегіду на 7,6 % по відношенню до відпрацьованих каталізаторів, але не дає змоги повністю відновити каталітичні властивості каталізатора СНП. Через ці обставини були проведені дослідження щодо активації відпрацьованого срібла.

**У п'ятому розділі** наведені результати досліджень щодо вилучення дезактивованого срібла із відпрацьованого каталізатора нітратною кислотою, а також щодо відновлення утвореного нітрату аргентуму термічним та вперше запропонованим карбамідним (хімічним) способами.



Вилучення дезактивованого срібла здійснювали шляхом його розчинення в нітратній кислоті з масовою часткою 55 % при 368 К.

Відновлення нітрату аргентуму, що утворився в результаті розчинення відпрацьованого срібла нітратною кислотою спочатку здійснювали за допомогою відомого термічного способу:



Дериватографічні дослідження вказаного процесу (рис. 4) показали, що при цьому відновлення срібла закінчується при 1056 К, що на 130 градусів перевищує температуру експлуатації каталізатора. Це перегрівання спричиняє його спікання, тобто утворення кристалів срібла з малоактивною поверхнею, і тим самим зменшує каталітичну активність регенованого каталізатора. Крім того, формування срібла при цьому відбувається у присутності кисню, що призводить до утворення зерен срібла відносно невеликих розмірів (38-40 нм), які досить легко спікаються. Тому автором запропонована інша технологія відновлення нітрату аргентуму у присутності карбаміду:



Термодинамічні розрахунки вказують на велику імовірність проведення цього процесу в інтервалі температур 573 –923 К, що підтверджується дериватографічними дослідженнями (рис.5.). Як видно, відновлення  $\text{AgNO}_3$  карбамідом починається при 473 К і закінчується при 753 К. Це сприяє підвищенню термічної стійкості каталізатора СНП за рахунок більших розмірів зерен срібла. Можна припустити, що воно буде приводити і до збільшення тривалості промислової експлуатації каталізатора СНП. Експериментально знайдені як оптимальний інтервал температур (473-753 К), так і термін відновлення срібла в присутності карбаміду (2 години).

На основі порівнянь термічного та хімічного методів відновлення нітрату аргентуму пріоритет був відданий останньому.

Рис.4. Дериватограма термічного відновлення нітрату аргентуму

- 1- крива підйому температури печі;
- 2- диференційна крива підйому температури зразка каталізатора

Рис. 5. Дериватограма хімічного відновлення нітрату аргентуму у присутності карбаміду

Були проведені експериментальні дослідження, щодо каталітичної активності зразків каталізаторів, у яких срібло активували хімічно. В табл.2 наведені технологічні показники процесу окиснення метанолу при використанні зразків каталізаторів з різною масовою часткою активованого срібла.

Таблиця 2

Каталітичні властивості зразків каталізаторів СНП з різною масовою часткою активованого срібла

Масова частка активованого срібла, %	Мольний вихід формальдегіду, %			
	Термін роботи каталізатора, години			
	5	10	50	100

25	76,8	76,7	76,5	76,0
40	78,5	78,4	78,3	78,0
50	78,5	78,4	78,3	78,0
100	78,5	78,4	78,3	78,0

Аналіз даних табл. 2 показує, що для ефективної роботи регенованого каталізатора СНП досить активувати лише 40 % від усього нанесеного срібла.

В табл. 3 наведені дані фізико-хімічних досліджень щойновиготовленого та активованого хімічним методом каталізаторів СНП. Як видно, срібло активоване хімічним методом має більші розміри зерен та менший період кристалічної ґратки.

Таблиця 3

## Фізико-хімічні показники зразків каталізаторів СНП

Зразок каталізатора СНП	Мольний вихід формальдегіду, % мол.	Відносна зміна параметра кристалічної ґратки срібла, $\Delta a/a \cdot 10^4$	Розмір зерен срібла, нм	Питома поверхня, $m^2/g$
Активованого хімічним методом	78,5	-0,88	56,0	1,0
Щойновиготовленого	77,3	-0,73	53,5	1,0

На рис. 6 наведена діаграма, яка дозволяє співставити каталітичну активність щойновиготовлених, відпрацьованих та регенованих різними методами каталізаторів СНП.

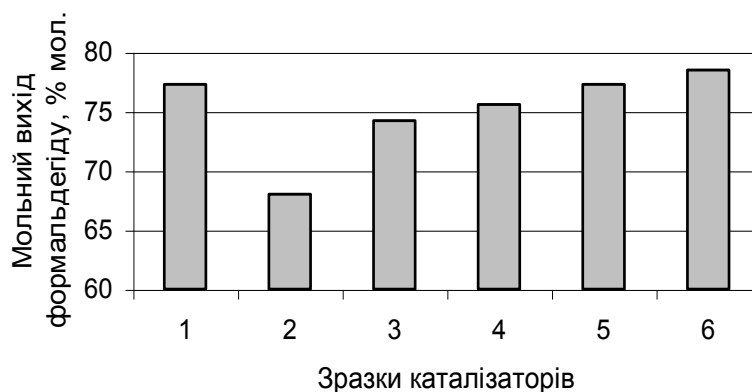


Рис. 6. Каталітична активність каталізаторів СНП: 1 - щойновиготовлений; 2 - відпрацьований; 3- регенований на повітрі при 923 К; 4 - регенований в присутності нітрату калію з вимиванням домішок хлоридною кислотою; 5- регенований в присутності нітрату калію з вимиванням домішок розчином хлориду амонію та термічним відновленням срібла; 6- регенований в присутності нітрату калію з вимиванням домішок розчином хлориду амонію та відновленням 40 % срібла карбамідом

Порівняння даних фізико-хімічних (табл. 3) та кінетичних досліджень (рис. 6) вказує на те, що більша каталітична активність зразків активованого каталізатора (6), по відношенню до щойновиготовленого (1) та активованого термічним способом каталізаторів (5) пояснюється тим, що при застосуванні хімічно активованого каталізатора СНП розміри зерен срібла дещо більші у по-

рівнянні з щойновиготовленим каталізатором, що сприяє гальмуванню процесу спікання, а період кристалічних ґраток менший, що сприяє гальмуванню процесу навуглецювання. Отримані дані та їх наукове обґрунтування дозволяють прогнозувати каталітичні властивості регенованих каталізаторів СНП на протязі усього терміну експлуатації за їх технологічними показниками.

**У шостому розділі** наведені результати дослідно-промислових і промислових випробувань регенованих за розробленою технологією каталізаторів СНП у виробничих умовах Сєверодонецького ДВП “Об’єднання Азот”.

Для дослідно-промислових випробувань зразки активованого каталізатора масою 50 г завантажували у багатосекційний контейнер, який ставили в контактний апарат у прошарок промислового каталізатора СНП та здійснювали процес окиснення метанолу протягом усього виробничого циклу 2880 годин. Після цього визначали фізико-хімічні характеристики зразків цих каталізаторів. Проведені дослідження активності випробуваних каталізаторів показали, що на регенованому за пропонованою нами технологією каталізаторі СНП можна одержати більш високий вміст формальдегіду у формаліні, і в той же час менший вміст метанолу та метанової кислоти у порівнянні з промисловим каталізатором СНП. Фізико-хімічні дослідження відпрацьованих каталізаторів (табл.4) доводять більш стабільну роботу активованого хімічним методом каталізатора.

Таблиця 4

Фізико-хімічні показники зразків каталізаторів СНП після 2880 годин пробігу

Зразок каталізатора СНП	Мольний вихід формальдегіду, % мол.	Масова частка вуглецю, % мас.	Відносна зміна параметра кристалічної ґратки срібла, $\Delta a/a \cdot 10^4$	Розмір зерен срібла, нм	Питома поверхня, $m^2/g$
Активованого хімічним методом	72,1	4,25	3,35	45,3	0,9
Щойновиготовленого	68,0	4,91	3,79	35,1	0,9

Менше завуглецювання зразків регенованого каталізатора корелюють з меншим значенням періоду кристалічної ґратки срібла, бо його формування відбувається в інертній атмосфері ( $N_2$ ,  $CO_2$ ). Це полегшує, в разі експлуатації такого каталізатора, утворення часток  $O^-$ ,  $O^{2-}$ , відповідальних за м’яке окиснення метанолу до формальдегіду. Тоді як приготування щойновиготовленого каталізатора СНП відбувається у присутності кисню, що сприяє виникненню твердого розчину останнього в сріблі і викривленню кристалічної ґратки у бік її розширення, а також формуванню менших за розмірами зерен срібла, що прискорює їх спікання.

З урахуванням результатів дослідно-промислових досліджень на основі запропонованої технології (рис.7) була регенована промислова партія (60 кг) відпрацьованого каталізатора СНП. Промислові дослідження цієї партії проводили у виробничих умовах Сєверодонецького ДВП “Об’єднання Азот”. В агрегат № 6 завантажували промисловий щойновиготовлений каталізатор СНП, а в агрегат № 7 – каталізатор регенований за розробленою технологією.

Усереднені технологічні показники процесу окиснення метанолу на промисловому катализаторі СНП (40 % Ag) і регенованому промисловому катализаторі, що працювали впродовж 4 місяців, наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Усереднені технологічні показники процесу окиснення метанолу

Термін роботи, місяці	Навантаження за метанолом, л/г	Температура в контактному апараті, К	Вихід формальдегіду, % мольн.	
			Щойновиготовлений катализатор	Регенований катализатор
1	1800	978	77,4	78,6
2	1800	973	73,8	75,3
4	1800	978	68,1	72,1

Подані у табл. 5 технологічні показники процесів, які здійснювали в контактних апаратах № 6 та № 7 доводять, що на регенованому катализаторі можна отримати більший вихід формальдегіду, ніж при застосуванні щойновиготовленого катализатора СНП.

У додатках наведено: принцип роботи ЕМАЛ-2, мікрофотографії поверхні та рентгенограми щойновиготовлених, відпрацьованих та регенованих катализаторів СНП, дериваторгами процесів видалення вуглецю та відновлення нітрату аргентуму, розрахунки швидкості дезактивації катализаторів та економічного ефекту, а також акт упровадження технології регенерації катализаторів СНП.

Рис. 7. Схема регенерації відпрацьованих катализаторів СНП

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі щодо розробки технології регенерації срібних катализаторів окиснення метанолу, які за каталітичною активністю і терміном експлуатації не поступаються щойновиготовленим катализаторам СНП.

1. Експериментально встановлено зменшення каталітичної активності відпрацьованих катализаторів на 9,3 %. Фізико-хімічними дослідженнями щойновиготовленого та відпрацьованого катализаторів СНП доведено, що дезактивація катализатора СНП відбувається за рахунок науглецювання, блокування поверхні домішками сполук кальцію, натрію та феруму, а також за рахунок спікання зерен срібла на поверхні пемзи. На базі теоретичних передумов Тьомкіна-Лежньової стосовно дезактивації нанесених катализаторів в процесах органічного синтезу встановлено, що на 64 % їх дезактивація обумовлена науглецюванням, на 34 % - спіканням і на 2 % - блокуванням поверхні домішками сполук натрію, кальцію та феруму.

2. Експериментально доведена та науково обґрунтована кореляція між каталітичною активністю зразків катализаторів і структурними змінами нанесеного срібла, а також її незалежність від величини його питомої поверхні. Запропоновано віднести реакцію окиснення метанолу до формальдегіду на срібних катализаторах до структурнозалежних реакцій.

3. Вивчено процес вилучення вуглецю із відпрацьованих катализаторів СНП у присутності кисню повітря, азотоповітряної суміші та нітрату калію. Доведено, що у присутності нітрату

калію може бути досягнуто практично повне вилучення вуглецю за найменший проміжок часу. Кінетична модель, створена на основі розрахованих значень уявної енергії активації і констант швидкостей перебігу процесу вилучення вуглецю, дозволила встановити оптимальні параметри здійснення цього процесу (2 години при 923 K).

4. Дослідженням процесу вимивання сполук натрію, кальцію, феруму (II) водою, хлоридною кислотою та розчином хлориду амонію доведено, що найбільш ефективним розчинником накопичених сполук є хлорид амонію. Визначені оптимальні умови проведення цього процесу, створено кінетичну модель і враховані значення уявних енергій активації, констант швидкостей відповідно до видалення кожного компонента з метою ефективного здійснення процесу у промислових умовах.

5. При вивченні каталітичної активності зразків каталізаторів після видалення вуглецю та вимивання домішок встановлено, що їх активність підвищується лише на 7,6 %. Для досягнення активності щойновиготовлених каталізаторів необхідно проводити активацію срібла нанесеного на пемзу.

6. Визначена оптимальна концентрація нітратної кислоти (масовою часткою 55 %), термін та температура процесу розчинення срібла з масовими частками 25, 40, 50 та 100 % із відпрацьованого каталізатора. Створено кінетичну модель з метою ефективного здійснення процесу розчинення срібла у промислових умовах.

7. При дослідженні процесу відновлення нітрату аргентуму карбамідом доведено, що для повного поновлення каталітичних властивостей відпрацьованого каталізатора СНП необхідно розчинити і відновити срібло з масовою часткою лише 40%. Визначено, що цей процес починається при температурі 473 K з моменту розтопу обох реагентів і далі протікає без підведення енергії із зовні, за рахунок його екзотермічності. Створено кінетичну модель цього процесу з метою його здійснення на виробництві.

8. Визначені фізико-хімічні та каталітичні властивості каталізаторів СНП, регенерованих за технологією, що включає три ступені – видалення накопиченого вуглецю (перший ступінь), вимивання сполук натрію, кальцію і феруму (II) (другий ступінь), а також активація срібла (третій ступінь). Виявлено, що відновлення нітрату аргентуму карбамідом сприяє викривленню кристалічної ґратки срібла у бік її стиснення та збільшення розмірів зерен срібла. При цьому формування каталізатора СНП відбувається в умовах близьких до кристалізації металічного срібла, а не його спікання. Доведено, що підвищення каталітичної активності цього каталізатора складає, в середньому, 1,2% у порівнянні з виготовленим за відомою технологією.

9. На основі запропонованої трьохступеневої технології регенерації відпрацьованого каталізатора СНП була регенерована промислова партія (60 кг) відпрацьованого каталізатора СНП. Його дослідно-промислові та промислові випробування довели, що активність регенерованого каталізатора на протязі усього періоду досліджень перевищувала на 1-1,5 % активність промислового каталізатора, а також що за увесь час експлуатації цього каталізатора (2880 годин) одержаний формалін відповідав вимогам діючих стандартів. Економічний ефект від впровадження запропонованої трьохступеневої технології регенерації складає понад 200 тис. грн/рік на один агрегат.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.**

1. Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С., Кряжева М.В. Термічна регенерація срібного каталізатора процесу окиснення метанолу в метаналь // Хімічна промисловість України. – Київ, 2000. - № 6. –С.30-33.

Здобувачем на підставі термодинамічного аналізу доведено та експериментально підтверджено перспективність видалення вуглецю за допомогою нітрату амонію.

2. Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С., Кряжева М.В. Хімічна регенерація срібного каталізатора процесу окиснення метанолу в метаналь // Хімічна промисловість України. – Київ, 2001. - № 1. –С.41-45.

Здобувачем термодинамічним аналізом процесу хімічної регенерації каталізатора СНП показано та експериментально підтверджено, що його лужно-кислотна обробка дає змогу практично повністю відновити каталітичні властивості.

3. Кряжева М.В., Бутенко А.Н., Савенков А.С., Русинов А.И. Экстракция соединений натрия с поверхности отработанного малоцентрированного катализатора СНП // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001. № 20. – С. 33-36.

Здобувачем досліджена кінетика екстракції сполук натрію за допомогою води, розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{HCl}$  з відпрацьованого каталізатора СНП.

4. Бутенко А.Н, Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Савенков А.С. Математическая модель дезактивации серебряных катализаторов окислительной конверсии метанола в формальдегид // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001. - № 23. – С. 32-35.

Здобувачем встановлено, що втрата активності каталізатора обумовлена за рахунок його навуглецювання (на 66 %) і на 34 % за рахунок спікання.

5. Кряжева М.В., Бутенко А.Н, Савенков А.С. Кинетика процесса восстановления нитрата серебра при приготовлении катализаторов СНП // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. -№ 16. – С. 51-54.

Здобувачем визначені кінетичні параметри процесу термічного розкладу  $\text{AgNO}_3$ , експериментально встановлена температура початку процесу формування каталізатора і обґрунтована температура його прожарювання.

6. Кряжева М.В., Бутенко А.Н, Савенков А.С., Русинов О.І. Регенерація срібного каталізатора окиснення метанолу // Хімічна промисловість України. – Київ, 2002. - № 1. – С. 20-22.

Здобувачем запропонована багатоступенева регенерація срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегид.

7. Бутенко А.Н, Кряжева М.В., Савенков А.С. Термическая регенерация катализаторов СНП в присутствии окислителей // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. -№ 17. – С. 139-143.

Здобувачем експериментально доведена можливість проведення окисної регенерації каталізаторів СНП у присутності калієвої селітри, що дає можливість знизити її термін в 2,5 рази.

8. Бутенко А.Н, Отводенко С.Э., Савенков А.С., Кряжева М.В. Влияние степени зауглероживания промышленных серебряных катализаторов на кинетические параметры их дезактивации // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. - № 4. – С. 85-88.

Здобувачем досліджено вплив ступеню науглецювання промислових каталізаторів СНП на їх технологічні показники.

9. Бутенко А.Н, Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Савенков А.С. Исследование кинетики процесса дезактивации высококонцентрированных катализаторов СНП за счет спекания // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. - № 1. – С. 86-89.

Здобувачем експериментально досліджено процес спікання срібла та визначені основні кінетичні параметри цього процесу.

10. Бутенко А.М., Савенков А.С., Отводенко С.Е., Кряжева М.В. Кінетичні параметри дезактивації малоцентрованих каталізаторів із срібла виробництва формальдегіду // Хімічна промисловість України. – Київ, 2003. – № 2. – С. 14-17.

Здобувачем на базі кінетичної моделі дезактивації обґрунтовано термін роботи каталізатора СНП, який залежить від швидкості дезактивації його за рахунок карбонізування.

11. Кряжева М.В., Бутенко А.М., Савенков А.С., Отводенко С.Е. Влияние реакционной среды на эффективность регенерации катализаторов СНП // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. -№ 3. – С. 142-147.

Здобувачем доведено необхідність проведення окиснювальної регенерації каталізаторів СНП в атмосфері із пониженим вмістом кисню.

12. Кряжева М.В., Бутенко А.Н, Савенков А.С. Технологічні та кінетичні параметри вилучення срібла із каталізаторів. Дослідження // Хімічна промисловість України. – Київ, 2003. - № 3. – С. 19-23.

Здобувачем розраховані кінетичні параметри вилучення дезактивованого срібла із каталізаторів СНП.

13. Бутенко А.Н., Кряжева М.В., Савенков А.С., Русинов А.И. Изотермический метод определения кинетических параметров выжигания углерода // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск, 2003. – № 1. – С. 131-133.

Здобувач на підставі ізотермічного методу аналізу дійшов висновку про неможливість повного видалення коксу внаслідок підвищення температури та терміну прожарювання каталізатора СНП.

14. Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Бутенко А.Н, Савенков А.С. Вплив фізико-хімічних властивостей нанесених каталізаторів на їх технологічні показники // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. № 11, Т. 1. – С. 99 – 104.

Здобувачем встановлено, що на технологічні показники каталізаторів СНП впливають розміри блоків кристалітів, тому срібло необхідно модифікувати компонентами, які уповільнюють процес його спікання.

15. Лобойко О.Я., Роменський А.В., Кряжева М.В., Бутенко А.М. Опытные-промышленные испытания регенерированных катализаторов СНП // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. - № 1. – С. 75-81.

Здобувачем у співавторстві з представниками Северодонецького ДВП “Об’єднання Азот” наведені результати досліджень регенерованих за багатоступеневою технологією катализаторів СНП в процесі експлуатації.

16. Пат. 42949 А України, МПК<sup>7</sup> В 01 J 37/02, 25/50. Спосіб одержання срібного катализатора окисної конверсії метанолу у формальдегід/ А.М. Бутенко, А.С. Савенков, Г.Д. Семченко, О.І. Русінов, М.В. Кряжева, І.М. Рищенко (Україна). - № 2000063522; Заявлено 16.06.2000; Опубл. 15.11.2001. Бюл. №10. – 4с.

Здобувач експериментально визначив умови приготування нанесених срібних модифікованих катализаторів.

17. Бутенко А.Н., Савенков А.С., Кряжева М.В., Роменский А.В. Обезвреживание оксидов азота при приготовлении пемзосеребряных катализаторов // Тезисы докладов II Украинской научно-технической конференции по катализу “Укркатализ II”. – Северодонецк. - 2000. – С. 66-67.

Здобувачем розроблена методика відновлення оксидів нітрогену карбамідом, які утворюються при термічному розкладанні нітрату аргентуму

18. Русинов А.И., Бутенко А.Н., Савенков А.С., Кряжева М.В. Катализаторы конверсии метанола в формальдегид с пониженным содержанием серебра // Тези доповідей симпозиуму “Сучасні проблеми каталізу”. – Донецьк. – 2000. – С. 77.

Здобувачем подані особливості технології катализаторів СНП з низьким вмістом срібла.

19. Кряжева М.В., Бутенко А.Н, Савенков А.С. Новое в технологии и регенерации низкосеребряных наносных катализаторов синтеза формальдегида // Сборник научных трудов Международ. научно-техн. конф. “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. – -Одесса. –2001.- Том 2.-С.101-103.

Здобувачем досліджені способи приготування низькоконцентрованого срібного катализатора окиснення метанолу шляхом відновлення срібла розтопом карбаміду.

20. Бутенко А.М., Савенков А.С., Отводенко С.Е., Кряжева М.В. Дослідження кінетики процесу дезактивації срібних катализаторів // Доповіді міжнарод. науково-практич. конф. (анотації) “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків. –2002. – С. 275-276.

Здобувачем визначені основні кінетичні параметри процесу дезактивації катализатора із компактного електролітичного срібла. Встановлено, що дезактивація таких катализаторів за рахунок карбонізації відбувається менш інтенсивно, ніж на катализаторах типу СНП.

21. Бутенко А.Н, Кряжева М.В., Савенков А.С, Русинов А.И., Рыщенко И.М. Дериватографический метод определения кинетических параметров процесса выжигания кокса с поверхности катализатора СНП в присутствии  $KNO_3$  // Сборник докладов Международ. научно-метод. конф. “Экология – образование, наука и промышленность”. – Белгород. –2002. – Ч.3. – С. 35-39.

Здобувачем експериментально доведено більш повне видалення карбону із відпрацьованих катализаторів СНП в присутності нітрату калію



22. Бутенко А.Н, Кряжева М.В., Савенков А.С, Русинов А.И., Рыщенко И.М. Экстракция соединений калия с поверхности отработанного малоконцентрированного катализатора СНП // Сборник докладов Международ. научно-метод. конф. “Экология – образование, наука и промышленность”. – Белгород. –2002. – Ч.3. – С. 40-44.

Здобувачем експериментально доведено, що для повного вимивання накопичених сполук калію з катализатора СНП можна використовувати воду.

23. Бутенко А.Н, Савенков А.С., Отводенко С.Э., Кряжева М.В. Исследование процесса дезактивации серебряных катализаторов за счет зауглероживания // Тезисы докладов III Украинской научно-техн. конф. по катализу “Укркатализ III”. – Славяногорск. – 2002. – С. 56-58.

Здобувачем досліджені процеси дезактивації компактного срібного катализатора у порівнянні з трегерним за рахунок їх зауглецювання та визначені кінетичні параметри цих процесів.

24. Отводенко С.Э., Бутенко А.Н, Савенков А.С., Кряжева М.В. Исследование кинетики процесса дезактивации катализаторов из компактного серебра // Труды Четвертой Международной конференции “Благородные и редкие металлы. БРМ – 2003”, Донецк, 22-26 сентября, 2003. – Донецк, 2003 – С. 427-429.

Здобувачем досліджена кінетика процесу дезактивації катализаторів із компактного срібла, що дало змогу зробити висновок про необхідність його модифікування.

25. Отводенко С.Е., Кряжева М.В., Бутенко А.М., Савенков А.С. Вплив фізико-хімічних властивостей нанесених катализаторів на їх технологічні показники // Доповіді міжнарод. науково-практич. конф. (анотації) “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (MicroCAD'2003). – 2003. – С. 361.

Здобувачем експериментально доведено, що на активність катализаторів СНП корелює із зміною розмірів зерен кристалітів срібла.

## АНОТАЦІЇ

**Кряжева М.В. Технологія регенерації нанесених срібних катализаторів окиснення метанолу. – Рукопис.**

Дисертація на здобування ученого ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – Харків, 2004.

Дисертація присвячена розробці технології регенерації відпрацьованих промислових срібних нанесених катализаторів, які використовують у процесі синтезу формальдегіду. Сутність останньої полягає у видаленні з них вуглецю, вимиванні домішок сполук натрію, кальцію і феруму і активації 40 % від нанесеного срібла. Видалення вуглецю здійснюють просоченням відпрацьова-

ного нанесеного срібного каталізатора розчином нітрату калію і нагріванням до температури, що не перевищує технологічну. Вимивання домішок, що накопичилися, проводять екологічно м'яким розчинником – хлоридом амонію. Активацію срібла здійснюють розчиненням його в нітратній кислоті і відновленням утвореного  $\text{AgNO}_3$  карбамідом.

Промислові випробування регенованого промислового нанесеного срібного каталізатора на Сєверодонецькому ДВП “Об'єднання Азот” за розробленою технологією підтвердили, що якість виробленого формальдегіду за увесь час роботи відповідала вимогам діючих стандартів.

Ключові слова: каталізатори, регенерація, срібло, окиснення, метанол, формальдегід, видалення вуглецю, вимивання, відновлення, технологія.

**Кряжева М.В. Технология регенерации нанесенных серебряных катализаторов окисления метанола. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”. – Харьков, 2004.

Диссертация посвящена разработке технологии регенерации отработанных промышленных нанесенных серебряных катализаторов, используемых в процессе окисления метанола в формальдегид. Сущность последней состоит в удалении углерода, вымывании накопившихся в процессе эксплуатации примесей соединений натрия, кальция и железа и активации 40 % нанесенного серебра. Удаление углерода заключается в пропитке катализатора СНП раствором нитрата калия и нагревании до температуры, не превышающей технологическую. Вымывание примесей предложено проводить в присутствии экологически мягкого растворителя – хлорида аммония. Активацию серебра - растворением его в азотной кислоте и последующим восстановлением образовавшегося нитрата серебра карбамидом.

При исследовании процесса удаления углерода в присутствии воздуха выявлено превышение температуры катализатора на 300 градусов по сравнению с температурой печи, что неизбежно приводит к агломерации и спеканию, а значит к дезактивации серебра.

Удаление углерода с помощью нитрата калия происходит при температурах, не превышающих технологическую температуру эксплуатации катализатора, при этом частично восстанавливаются и такие важнейшие физико-химические параметры серебра, как размер зерен и период кристаллической решетки, что способствует частичной активации серебра. Образующийся при этом карбонат калия, выступает ингибитором углеотложений, а остаточное количество несвязанного углерода приближается к таковому, что и для свежеприготовленных катализаторов.

Хлорид аммония, как растворитель примесей, более перспективен для использования, чем вода и соляная кислота в силу его нелетучести при температурах процесса выщелачивания. Определена оптимальная концентрация раствора хлорида аммония и разработана технология извлечения с его помощью привнесенных соединений.

Установлено, что за счет удаления углерода и примесей можно восстановить лишь 66 % первоначальной активности нанесенного серебряного катализатора. Так как остальные 34 % отно-

ются к дезактивации, обусловленной спеканием серебра, поэтому восстановление прежней активности возможно лишь за счет его активации.

Термодинамическими расчетами найдено, что для извлечения серебра следует применять раствор азотной кислоты с массовой долей 55 %. В соответствии с разработанной кинетической моделью оптимальной температурой извлечения серебра является 363 К, а время 240 минут. Использование карбамида для восстановления нитрата серебра позволяет за счет активации лишь 40 % дезактивированного серебра полностью восстановить первоначальную активность катализатора СНП при температуре, близкой к температуре кристаллизации металлического серебра, и даже дает возможность получить регенерированный катализатор с несколько более высокой каталитической активностью.

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что процесс углеотложения связан с изменением параметра кристаллической решетки серебра. Обнаружено так же, что величина дезактивации за счет спекания коррелирует со значениями размеров зерен серебра.

Промышленные испытания регенерированного промышленного нанесенного серебряного катализатора по разработанной технологии подтвердили, что качество произведенного формалина за все время работы соответствовало действующему стандарту. Это указывает на большую производительность и устойчивость катализатора к действию температурного фактора.

Разработанная технология регенерации отработанного нанесенного серебряного катализатора апробирована на Северодонецком ГПП “Объединение Азот”.

Ключевые слова: катализаторы, регенерация, серебро, окисление, метанол, формальдегид, удаление углерода, вымывание, восстановление, технология.

### **Kryajeva M.V. Regeneration Technology of the Applied Silver Catalysts of Methanol Oxidation. - Manuscript.**

The dissertation on awarding a scientific degree of the candidate of engineering sciences in speciality 05.17.01 - Non-organic Substances Technology. - National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”. - Kharkiv, 2004.

The dissertation is devoted to research in technology of regeneration of the used industrial catalysts (silver on pumice), used during methanol to formaldehyde oxidation process. Regeneration presupposes coke removal, additives formed under usage washing out and re-applying two-fifths of silver used before. Coke removal is actualised by catalyst soaking in potassium nitrate and heating it to temperatures not exceeding technological ones. Additives removal is carried out by using ecologically friendly dissolvent – ammonium chloride. Silver re-applying is done by dissolving its two-fifths in aquafortis and restoring the silver nitrate by carbamide.

Industrial testing of regenerated “low-concentrated” industrial catalyst (silver on pumice) at Severodonetsk State Industrial Enterprise, corporation “Azot” evidenced that quality of formalin, manufactured by applying regenerated catalysts, corresponded to production requirements through all time of its application.

Key words: catalysts, regeneration, silver, oxidation, methanol, formaldehyde, removal of coke, washing-out, restoration, technology.