

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 546.57: 66.094.373

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЇ ПРИГОТУВАННЯ ТА  
РЕГЕНЕРАЦІЇ НАНОСРІБНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОДЕРЖАННЯ  
ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Лобойко Олексій Якович**,  
Національний технічний університет «Харківський  
політехнічний інститут» (м. Харків), завідувач кафедри  
технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Соловійов Сергій Олександрович**,  
Національна академія наук України, Інститут фізичної  
хімії імені Л. В. Пісаржевського (м. Київ), провідний  
науковий співробітник

доктор технічних наук, професор  
**Столяренко Геннадій Степанович**,  
Черкаський державний технологічний університет  
(м. Черкаси), завідувач кафедри хімії та хімічної  
технології неорганічних речовин

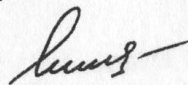
доктор технічних наук, професор  
**Ворожбіян Михайло Іванович**,  
Українська державна академія залізничного транспорту  
(м. Харків), завідувач кафедри охорони праці та  
навколишнього середовища

Захист відбудеться « 19 » квітня 2012 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « 16 » березня 2012 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В Україні формальдегід отримують на нанесених срібних катализаторах з масовою часткою срібла 40 %, а як носій використовують пемзу «білу». Такі катализатори, відомі як катализатори СНП (срібло на пемзі), забезпечують вихід цільового продукту на рівні 73 %, але тривалість їх експлуатації не перевищує 4-х місяців. Технологія їх виготовлення полягає в просочуванні носія аргентум нітратом з наступним термічним відновленням аргентум катіона до металічного стану.

Оскільки в Україні відсутні як родовища пемзи, так і срібла, а також центри утилізації катализаторів СНП, то з усією гостротою стоїть проблема розробки технологій, які дозволяють зменшити масову частку нанесеного срібла та зберегти носій – пемзу.

Тому дослідження, що спрямовані на створення фізико-хімічних основ і технологій приготування та регенерації нанесених срібних катализаторів на базі вітчизняних сировинних ресурсів, є актуальними, бо вони дають можливість не тільки розв'язати проблеми ресурсо- й енергозбереження, а також охорони навколишнього середовища від забруднення техногенними відходами, але й забезпечити промисловість України конкурентоспроможним хімічним продуктом.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХП». Здобувач здійснював наукове керівництво держбюджетними та госпдоговірними науково-дослідними роботами за програмою 05. 31. 00 «Економіка ресурсозбереження» (наказ № 110 від 14. 07. 1994) Державного комітету України з питань науки і технологій за проектом 5. 53. 02 / 025–94 «Розробка катализаторів окиснення метанолу в формальдегід з меншим питомим умістом срібла»; господарчого договору «Розробка технології одержання нанесених срібних катализаторів, а також вольфраму, нікелю та заліза із вторинної сировини» (ПП «Ріка Плюс», м. Харків). Як відповідальний виконавець здобувач брав участь у виконанні держбюджетних тем МОН України: «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); «Дослідження фізико-хімічних основ синтезу катализаторів сумісним осадженням компонентів» (№ Д. Р. 0109U002405).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних основ і технології приготування та регенерації низькоконцентрованих наносрібних катализаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід з використанням носія з вітчизняної сировини.

Відповідно до мети поставлено такі завдання дослідження:

- визначити механізм окисної конверсії метанолу у формальдегід;
- виявити можливість модифікування срібла металами, які належать до *d*-елементів, а також оксигеновмісними сполуками *s*-, *p*-, *d*- і *f*- металічних елементів;
- дослідити перспективність використання як носіїв срібла відходів переробки збіднених фосфоритів України;
- установити можливість модифікування носія шляхом нанесення на нього алюмосилікатного золь-гелю для забезпечення необхідних фізико – хімічних властивостей поверхні;

– дослідити кінетику окиснення метанолу у формальдегід на нанесеному низькоконцентрованому наносрібному катализаторі як за температурою його запалення, так і за зміною концентрацій вихідних та кінцевих речовин і визначити оптимальний технологічний режим процесу;

– розробити ефективні технології приготування і регенерації відпрацьованих низькоконцентрованих наносрібних катализаторів, що не супроводжуються викидами нітрозних газів у навколишнє середовище;

– виготовити, а потім регенерувати промислову партію відпрацьованого катализатора.

*Об'єкт дослідження* – фізико-хімічні властивості нанесених срібних катализаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід.

*Предмет дослідження* – технології приготування і регенерації срібних катализаторів, нанесених на модифікований алюмосилікатний носій, механізм і кінетика окиснення метанолу на нанесеному наносріблі.

**Методи дослідження.** Фізико-хімічні особливості катализаторів визначали за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофазового, диференційно-термічного, мас-спектрометричного та електронно-мікроскопічного аналізу, теплової десорбції азоту, хіміко-аналітичних методів, просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії. Каталітичні властивості контактів досліджували в проточному кварцевому реакторі в адіабатичному режимі згідно з чинними стандартами. Фізико-хімічні та технологічні закономірності процесу приготування та регенерації Ag/алюмосилікат модифікований катализатора вивчали із застосуванням термодинамічних і кінетичних методів. Обробку експериментальних даних здійснювали методами математичної статистики: метод найменших квадратів, апроксимації, екстраполяції та ін.

**Наукова новизна отриманих результатів.** При виконанні дисертаційної роботи вирішено науково-практичну проблему створення фізико-хімічних основ і технологій приготування та регенерації нанесених низькоконцентрованих наносрібних катализаторів окисної конверсії метанолу в формальдегід:

– уперше науково обґрунтовано й експериментально доведено неефективність модифікування срібла будь-якими металами або оксидами металічних елементів, бо жоден з них неспроможний перевести поверхневе срібло в його пероксид  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , на відміну від атомного кисню, який утворюється внаслідок активованої адсорбції кисню на сріблі через те, що на інших металах, за температури конверсії 923 К, одразу формуються лише атомні йони складу  $\text{O}^{2-}$ ;

– термодинамічно обґрунтовано і практично доведено можливість утворення поверхневих іонів  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ , які входять до складу оксигенових сполук срібла складу  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  і  $\text{AgO}_2$  залежно від мольного співвідношення  $\beta$  ( $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ ) = 0,18 – 0,37, що знайшло своє підтвердження в мольному співвідношенні утворених  $\text{CH}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2$  між собою і по відношенню до вихідного числа молів  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;

– уперше запропоновано сумісний йонно-вільнорадикальний механізм окиснення метанолу на нанесених срібних катализаторах, через те, що під дією хемосорбованого на поверхні срібла атомного кисню має місце одночасне утворення не тільки іонів  $\text{O}_2^{2-}$  та  $\text{O}_2^-$  але і дисоціативна адсорбція метанолу, який розпадається на радикали  $\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2$ ;

– уперше встановлено, що окисна конверсія метанолу у формальдегід, за оптимальних умов проведення процесу, протікає за послідовним механізмом, причому перші дві стадії окиснення метанолу здійснюється за рахунок участі в них спочатку іонів  $\text{O}_2^{2-}$ , потім  $\text{Ag}^+$  і

далі свіжовідновленого срібла, внаслідок утворення ним нестійкого гідриду складу  $\text{AgH}$ , що виникають під час перебігу реакції;

– визначено, що механізм дезактивації срібних каталізаторів полягає у науглецюванні та накопиченні домішок на їх поверхні, а також деформуванні кристалічної ґратки в бік її розширення і збільшенні мінімальних розмірів зерен срібла. Це встановлено в результаті співставлення величин мольного виходу  $\text{CH}_2\text{O}$  на свіжовиготовлених і відпрацьованих нанесених срібних каталізаторах зі значеннями наведених вище фізико-хімічних характеристик цих каталізаторів;

– уперше доведено, що зниження мольного виходу  $\text{CH}_2\text{O}$  на відпрацьованих нанесених срібних каталізаторах обумовлено практично на 40 % його науглецюванням, на 47 % – спотворенням кристалічної ґратки та зміною мінімальних розмірів зерен і на 13 % домішками сполук натрію, магнію, кальцію і феруму, які накопичуються в процесі довготривалої експлуатації, що стало можливим завдяки застосуванню замість високотемпературного випалювання коксу (1033 К) з поверхні трегерного срібного каталізатора його низькотемпературне окиснення калій нітратом (893 К);

– Доведено, що відсутність кореляції між питомою поверхнею нанесених срібних каталізаторів і мольним виходом на них формальдегіду в реакції окиснення метанолу, дозволяє віднести її до переважно структурно визначальних, бо внаслідок саме структурних змін срібла відбувається найбільше зниження мольного виходу  $\text{CH}_2\text{O}$ , а не в разі зміни його питомої поверхні (вона у більшій мірі визначається питомою поверхнею носія – природного вулканічного продукту, утвореного з розплавленої лави);

– уперше визначено значення уявної енергії активації реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід на нанесених срібних каталізаторах за зміною концентрації метанолу та формальдегіду у відхідній газовій суміші. Значення коливаються в межах 12,5 – 14,5 кДж/моль, що вказує на перебіг цієї реакції в зовнішньодифузійній області, підтверджуючи цим самим не паралельний, а послідовний механізм окиснення метанолу у формальдегід на активних центрах срібного каталізатора;

– встановлено, що механізм модифікуючої дії алюмосилікатного золь-гелю на структуру срібного каталізатора полягає: у збільшенні числа сильних бренстедівських кислотних центрів і кислотних центрів середньої сили, а отже, покращенні адсорбції метанолу та десорбції з нього формальдегіду; у збереженні рівномірного розподілу срібла на поверхні носія; у практичній стабілізації параметра кристалічної ґратки срібла; у підвищенні міцності поверхневого шару каталізатора і посиленні адгезії срібла з поверхнею носія; у протидії проникненню срібла з поверхні носія в його об'єм; у постійному підтриманні срібла в активному (окисненому) стані. Причина ефекту полягає у збільшенні силікатного модуля в модифікуючому золь-гелі  $\text{M} = \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  до 14:1, завдяки чому утворюється поверхня носія з  $\text{pH} = 6,92$  проти 7,3 у пемзи; у практичній відсутності сильної взаємодії носія з нанесеним сріблом унаслідок не термічного, а хімічного відновлення срібла з його амінокомплексу; у протидії розчиненню надлишку кисню в сріблі, а отже й спотворенню його кристалічної ґратки у біг розширення, у підтримуванні останнього в окисненому (активному) стані та сприянні випалювання коксу з його поверхні.

### **Практичне значення одержаних результатів для хімічної промисловості:**

1. Отримано алюмосилікатний носій (АСН) срібного каталізатора – замітника пемзи із продуктів переробки збіднених фосфоритів України, що відкриває перспективу використання вітчизняної сировини в каталітичних процесах.

2. Розроблено технологію модифікації алюмосилікатних носіїв системою оксидів  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  з атомним співвідношенням  $\text{Si} : \text{Al} = 7 : 1$ .

3. Проведено дослідно-промислові випробування нанесених срібних катализаторів із застосуванням модифікованих носіїв і підставі цього доказано перспективність виготовлення срібних катализаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід з використанням носія із вітчизняних сировинних ресурсів.

4. В умовах ЗАТ «Сєверодонецьке об'єднання «Азот» використано і впроваджено розроблену технологію низькоконцентрованого наносрібного катализатора з умістом активного компонента у 2,5 рази меншим порівняно з відомим катализатором СНП, який перевершує його за мольним виходом формальдегіду на 4 – 5 % і тривалістю експлуатації у 2,5 рази.

5. В умовах технологічної лінії виготовлення катализатора цеху МР та Ф ЗАТ «Сєверодонецьке об'єднання «Азот» випробувано розроблену технологію регенерації відпрацьованого нанесеного катализатора із наносрібла за присутності озону та дії УЗ-поля.

Новизна запропонованих технологій підтверджена 1 Авторським свідоцтвом СРСР, 1 патентом України і 8 деклараційними патентами на корисну модель України.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачу належать наукові ідеї та теоретичні положення, які виносяться на захист. Вибір об'єктів дослідження, постановка завдань, виконання основних експериментів, інтерпретація й узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків виконано здобувачем особисто. Експериментальні дослідження проводили на базі НТУ «ХПІ» і ПАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот». Внесок здобувача в сумісній праці зі співвиконавцями відзначено в переліку науково-технічної літератури.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідалися й обговорювалися на міжнародних конференціях: «Актуальные проблемы производства катализаторов и промышленного катализа» (м. Санкт-Петербург, 1994); «Химреактор-ХПІ» (Новосибирск, 1996); «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» (Харьков, 1997, 1998, 2002, 2003 – 2006, 2008, 2009, 2011); The first European Congress on Chemical Engineering (Florence, Italy, 1997); I Украинской научн. техн. конф. по катализу (Северодонецк, 1997); «Благородные и редкие металлы» (Донецк, 1997); «Catalysis on EVE of the XXI century. Science and Engineering» (Novosibirsk, 1997); XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 1998); «Укркатализ II» (Северодонецк, 2000); «Сучасні проблеми каталізу» (Донецьк, 2000); «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ» (Одесса, 2001); «Экология – образование, наука и промышленность» (Белгород, 2002); «Укркатализ III» (Славяногорск, 2002); «Благородные и редкие металлы. БРМ-2003» (Донецк, 2003); «Проблемы дезактивации катализаторов» (Новосибирск, 2004); «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (Дніпропетровськ, 2006); «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (Дніпродзержинськ, 2008); «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2009 – 2011); «Політ-2009. Сучасні проблеми науки» (Київ, 2009); «Сучасні проблеми нано-, енерго-, та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (Харків, 2010); XVIII Українська конференція з неорганічної хімії (Харків, 2011); V Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011); XIII наукова конференція «Львівські хімічні читання-2011» (Львів, 2011).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано в 76 роботах; у тому числі: 1 монографія (у співавторстві), 54 статті у фахових наукових виданнях України, 1 А. с. СРСР, 1 патент України, 8 деклараційних патентів України.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, 4 додатків. Повний обсяг дисертації складає 341 сторінку, 48 рисунків за текстом, 1 рисунок на 3 сторінках, 69 таблиць за текстом, 391 найменування використаних джерел на 45 сторінках, 4 додатки на 30 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету і завдання досліджень, наведено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

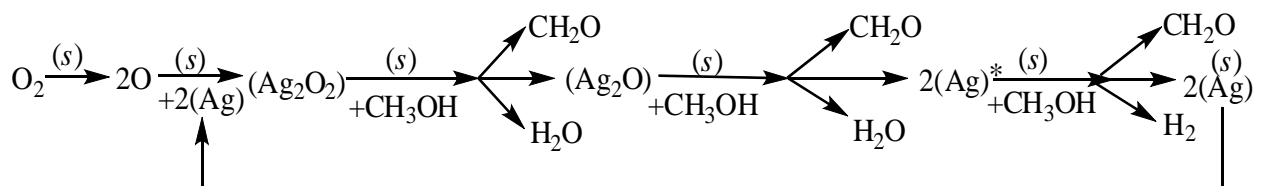
**У першому розділі** розглянуто сучасний стан досліджень фізико-хімічних основ і технологій одержання і регенерації компактних і нанесених срібних каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід (метаналь). Аналіз науково-технічної інформації показав, що в Україні через відсутність покладів срібла використовують виключно нанесені срібні каталізатори з  $\omega(\text{Ag}) = 40\%$ , а як носій застосовують пемзу. Тривалість експлуатації таких каталізаторів не перевищує 4 місяців унаслідок спікання і науглецювання, що у порівнянні із закордонними компактними срібними каталізаторами є у шість разів меншою. У наукових повідомленнях відсутні дані щодо регенерації відпрацьованих нанесених срібних каталізаторів, у зв'язку з неможливістю витягнення з них усього нанесеного срібла нітратною кислотою, що спричиняє необхідність повної руйнації відпрацьованого каталізатора. Наведені у джерелах наукової інформації теоретичні концепції щодо механізму окисної конверсії метанолу у формальдегід у більшості випадків знаходяться в протиріччі з існуючими фактами. Дані щодо значень кінетичних параметрів таких як енергія активації та область перебігу реакції подано без вказівки на реагенти, за зміною концентрації яких ці параметри було визначено.

**У другому розділі** наведено характеристики вихідних матеріалів і реактивів, які застосовували для виконання лабораторних, дослідно-промислових і промислових досліджень низькоконцентрованого наносрібного каталізатора (як свіжовиготовленого, так і регенованого), нанесеного на модифікований силікатним золь-гелем носій.

Визначення мольного виходу формальдегіду на нанесених срібних каталізаторах здійснювали на проточній установці з використанням реактора інтегрального типу і застосуванням елементів, які дозволяли дотримуватися необхідних умов проведення експериментів. Досліди, в залежності від поставленої задачі, виконували за  $P = 0,1$  МПа,  $T = 583 - 973$  К, мольного співвідношення «кисень : метанол»  $\beta = 0,1 - 0,37$  в адіабатичному режимі. Аналіз продуктів реакції здійснювали об'ємним хімічним і хроматографічним методами. Поверхневу концентрацію складових каталізаторів і носіїв знаходили за допомогою лазерного енергомас-аналізатора ЕМАЛ-2. Питому поверхню зразків визначали методом БЕТ. Характер розподілу срібла і домішок у гранулах каталізатора вивчали на просвічуючому електронному мікроскопі ISM-820. Диференційний аналіз зразків здійснювали на дериватографі системи F. Paulik типу Q-1500D. Рентгенографічні дослідження виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-3М. Кислотність поверхні носіїв і каталізатора визначали методом неводного потенціометричного титрування.

У третьому розділі наведено результати досліджень механізму процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід на нанесених срібних катализаторах, а також представлено дані щодо визначення каталітичних і термодинамічних властивостей трегерних срібловмісних катализаторів.

На разі окисну конверсію метанолу розглядають як паралельний перебіг окисного і простого дегідрування метанолу. З теоретичних даних стосовно механізму окисної конверсії метанолу у формальдегід випливає, що йон  $O_2^-$  сприяє окисненню  $CH_3OH$  до  $CO_2$ , йон  $O_2^{2-}$  – до  $CH_2O$  і нарешті йон  $O^{2-}$  відповідає за просте дегідрування метанолу. Із наведених припущень випливає, що в усіх перетвореннях  $CH_3OH$  беруть участь тільки йони кисню, які потім відновлюються до найстійкішого ступеня окиснення  $-2$ . У такому разі атоми  $Ag$ , окиснені киснем на початковому етапі перебігу процесу до ступеня окиснення  $+1$ , не беруть участі в перетворенні метанолу. У зв'язку з цим не зрозуміло, яким чином повинні з'являтися нові йони кисню вказаного складу, адже срібло вже окиснене ще першою порцією кисню повітряно-метанольної суміші (ПМС). Сутність же даної проблеми полягає у спроможності срібла перетворювати хемосорбований на його поверхні ( $s$ ) кисень в атомний, згідно зі схемою:  $O_2 \xrightarrow{(s)} 2O$ . Останній в подальшому залежно від ступеня покриття срібла киснем (моно-, ди-, або тришарового) та температури проведення процесу, утворює оксигенові сполуки складу  $Ag_2O$ ,  $Ag_2O_2$  і  $AgO_2$ , існування яких за  $T = 923\text{ K}$  є термодинамічно ймовірним. У такому випадку через те що частинки складу  $Ag_2O$  і  $AgO_2$  формуються відповідно за низького та за високого ступенів покриття поверхні срібла, які практично не застосовують у промислових умовах, утворення формальдегіду з метанолу за участю вказаних сполук аргентуму описується схемою



Згідно з останньою, процес окисної конверсії метанолу перебігає послідовно на активних центрах різного складу  $Ag_2O_2$ ,  $Ag_2O$  і  $Ag^*$ : спочатку на  $Ag_2O_2$  за рахунок відновлення атома кисню зі ступеня окиснення  $-1$  до  $-2$  (окисне дегідрування), потім на активному центрі складу  $Ag_2O$  (знов окисне дегідрування, але вже за рахунок відновлення атома аргентуму зі ступеня окиснення  $+1$  до нульового) і нарешті – просте дегідрування за участю свіжовідновленого металічного срібла ( $Ag^*$ ), здатного утворювати проміжну нестійку сполуку  $AgH$  з її подальшим розкладанням на  $H_2$  і  $Ag$ . Останній як високоактивний швидко окиснюється до  $Ag_2O_2$ , і описаний процес знову повторюється. Такого погляду на вказаний вище механізм, який ще називають йонним, дотримується більшість дослідників. Але поряд з ним існує також інше уявлення щодо перетворення метанолу у формальдегід, а саме за рахунок участі у ньому часток з неспареними електронами – вільних радикалів, існування яких доказано поєднанням методів ЯМР, ЕПР і мас-спектроскопії. Для відображення поглядів прихильників різних механізмів та з урахуванням специфічності кожного з них йонну концепцію доповнено вільнорадикальною, тобто об'єднано в один так званий йонно-вільнорадикальний механізм, який складається з двох послідовних частин (рис. 1).



Сутність першої полягає в утворенні оксигеновмісних сполук аргентуму, а другої – в тому, що під їх дією вже потім утворюються вільні радикали. Останні далі дифундують в об'єм реакційного середовища й утворюють формальдегід, дигідроген пероксид тощо. Отже, указані механізми окисної конверсії метанолу у формальдегід безпосередньо пов'язані між собою і чинять певний вплив на загальний вихід формальдегіду.

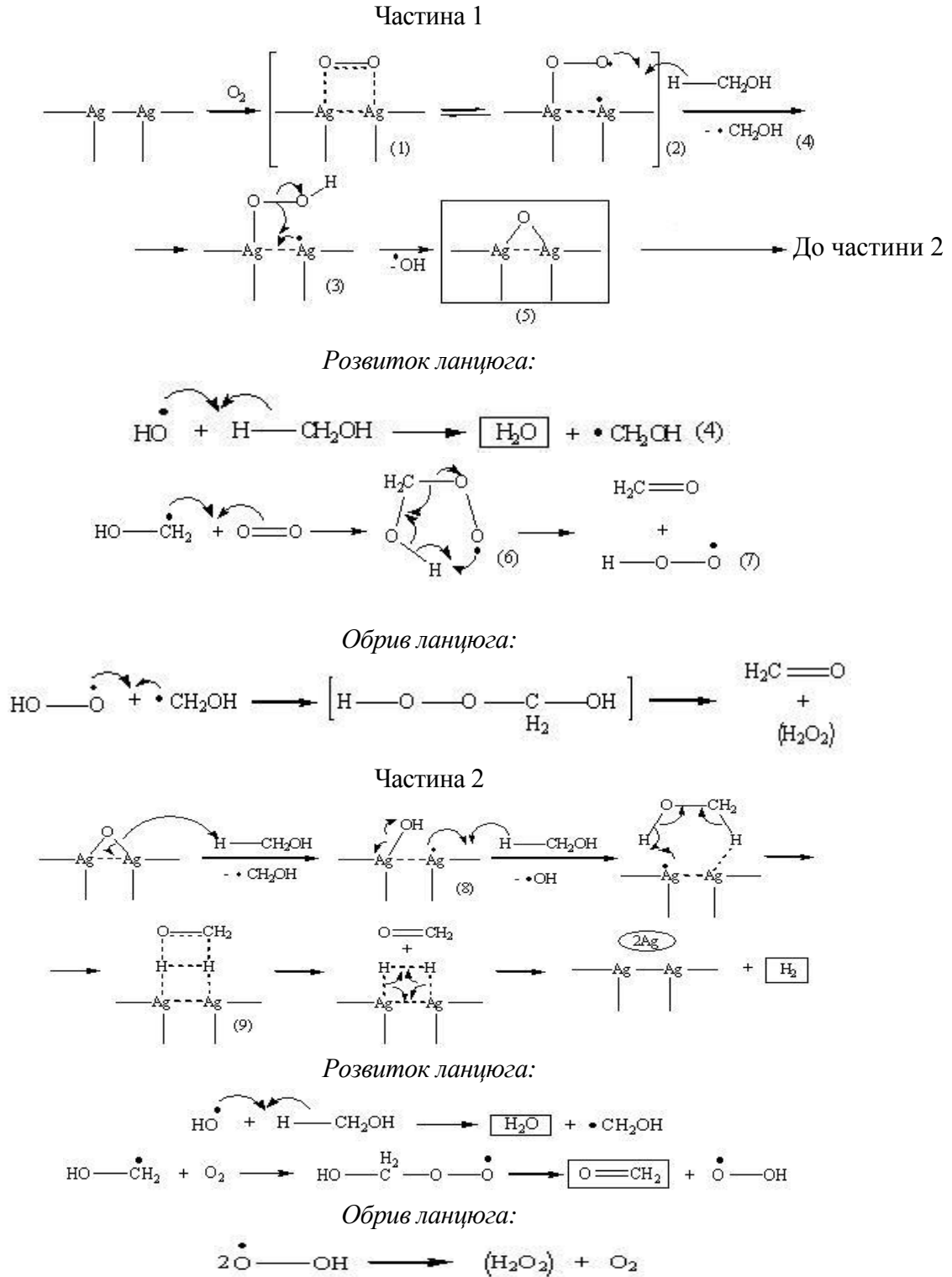


Рис. 1. Йонно-вільнорадикальний механізм окиснення метанолу на срібному каталізаторі.

На теперішній час у дослідників немає однозначного погляду щодо оптимального мольного співвідношення  $O_2 : CH_3OH$  ( $\beta$ ), а отже, й оптимальної температури проведення реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід. Так, відповідно до наукових публікацій, значення  $\beta$  дослідники варіюють від 0,3 до 0,37, а температуру контактування – від 900 до 970 К. У зв'язку з цим нами було виконано дослідження залежності мольного виходу формальдегіду від мольного співвідношення ( $\beta$ ) кисень : метанол, результати яких наведено на рис. 2.

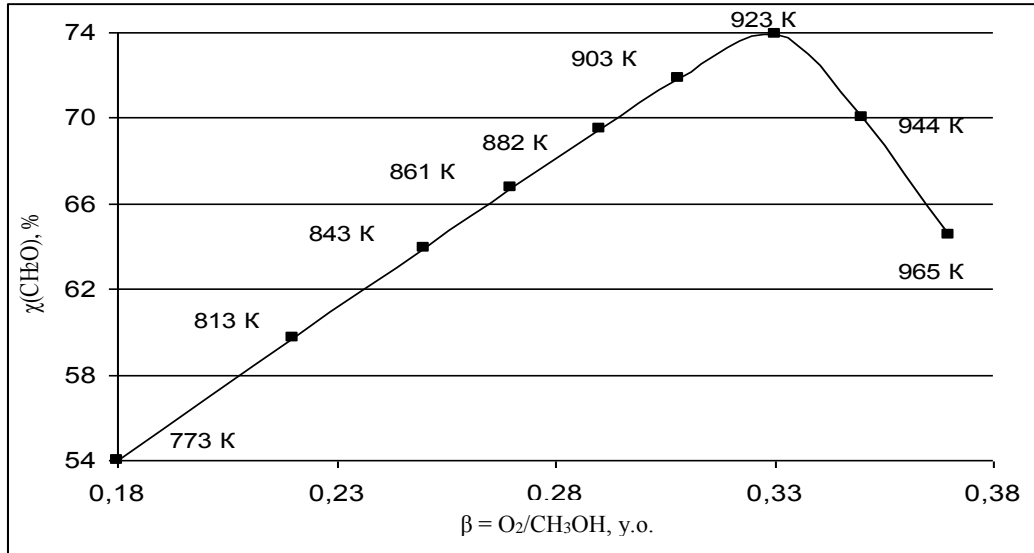


Рис. 2. Залежність мольного виходу формальдегіду  $\chi$  від мольного співвідношення  $\beta$  ( $O_2 : CH_3OH$ )

Наведена залежність задовільно апроксимується таким співвідношенням:

$$\chi(CH_2O) = 62,3 + 11,28e^{\left[-0,5 \left(\frac{\beta - 0,32}{0,03}\right)^2\right]} \quad (1)$$

Отримані результати вказують на те, що оптимальним значенням  $\beta$  слід вважати 0,33, а температуру контактування – 923 К.

Виходячи з існуючих, у переважній більшості сучасних теоретичних концепцій, активними центрами срібного каталізатора є все ж таки йони аргентуму, тому всі фактори, які стабілізують такий стан срібла, мають покращувати його каталітичні властивості. У зв'язку з цим дослідники пропонують промотувати срібний каталізатор такими оксидами, як  $ZrO_2$ ,  $Ce_2O_3$ , і не рекомендують  $La_2O_3$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$  внаслідок великої електронодонорної (дестабілізуючої) дії їх атома кисню на позитивний заряд йона  $Ag^+$ . Результати виконаних досліджень у співставленні з літературними даними наведено у табл. 1.

**Вплив ступеня йонності хімічного зв'язку в оксидах металічних елементів  
на каталітичну активність нанесеного срібного каталізатора**

Елемент	Електро- негатив- ність елемента, ЕО	Склад оксиге- нової сполуки елемента	Ступінь йонності зв'язку Me–O в оксигенових сполуках металічних елементів, ΔЕО/%	Вихід CH <sub>2</sub> O на нанесеному срібному каталізаторі, модифікованому оксидами, мол. %	
				за літературними даними	власні дані
1	2	3	4	5	6
Ag	1,42	Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,08/67,6	74,4 (без модифікатора)	73,9
Ce	1,08	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,42/76,6	76,5	65,7
Cs	0,86	Cs <sub>2</sub> O	2,64/83,2	68,7	70,5
Mg	1,23	MgO	2,27/72,7	–	67,1
La	1,08	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,42/76,6	63,9	63,8
Rb	0,89	Rb <sub>2</sub> O	2,61/82,3	72,6	70,0
Zr	1,22	ZrO <sub>2</sub>	2,28/72,5	79,3	64,8

Як свідчать наведені у табл. 1 дані, тип хімічного зв'язку в указаних оксидах переважно йонний, а його ступінь йонності набагато вищий, ніж в Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і Ag<sub>2</sub>O. Тому всі вони відповідно до викладеної концепції повинні виконувати електродонорну дію на Ag<sup>+</sup>, тобто погіршувати каталітичні властивості срібла.

Негативні результати щодо промотування срібного каталізатора було отримано і в разі застосування благородних металів сімейства платини: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а також деяких інших *d*-металів, зокрема Cu, Co, Ni, оксигенові сполуки яких утворюються, як і у випадку срібла, на поверхні вказаних металів за умов проведення процесу.

Уведення тієї чи іншої домішки до складу каталізатора обов'язково передбачає її присутність на поверхні. У зв'язку з цим проведено термодинамічні розрахунки та експериментальні випробування принципової можливості реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід за участю вказаних в табл. 1 оксидних систем у порівнянні з Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Отримані дані свідчать, що жодна із зазначених оксидних систем не може бути більш каталітично активнішою від неї.

Таким чином, здобуті результати вказують на те, що в інтервалі значень мольного співвідношення кисень : метанол  $\beta = 0,18 - 0,37$ , приблизно 66 % мольного виходу формальдегіду утворюється за рахунок окисного дегідрування, а 33 % – за рахунок простого дегідрування метанолу. За значень  $\beta = 0,18 - 0,22$ , яке використовують закордонні фірми, на срібному каталізаторі можна застосовувати переважно рециклічний метод одержання формальдегіду, бо в середньому 44 % метанолу не зазнають конверсії. У той же час надлишковий кисень, по відношенню до мольного співвідношення  $\beta = 0,33$ , здатен утворювати зі сріблом його надпероксид AgO<sub>2</sub>, який сприяє утворенню коксу ( $\beta = 0,34 - 0,35$ ),

карбон (II) оксиду (0,36–0,37) або карбон (IV) оксиду ( $\beta \geq 0,38$ ), що є теоретичним поясненням факту навуглицювання каталізатора, появи у продуктах процесу C, CO і CO<sub>2</sub>. Найбільш прийнятні показники окисної конверсії метанолу у формальдегід можна одержати за значень  $\beta = 0,33$  та температури процесу 923 К. При цьому ймовірним механізмом конверсії метанолу у формальдегід, очевидно, є йонно-вільнорадикальний. Згідно з останнім спочатку на поверхні нанесеного срібла утворюються сполуки спочатку складу Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, потім Ag<sub>2</sub>O, що містять йон Ag<sup>+</sup>, а вже внаслідок їх дії на адсорбований метанол – вільні радикали головним чином складу CH<sub>2</sub>OH, OH, HO<sub>2</sub>.

У результаті проведених досліджень теоретично обґрунтовано та експериментально доведено підхід до прогнозування властивостей будь-якої каталітичної системи на основі срібла в реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід. Згідно з останнім підвищення ефективності нанесених срібних каталізаторів є можливим лише за рахунок удосконалення властивостей носіїв алюмосилікатної природи.

**У четвертому розділі** представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень умов виготовлення алюмосилікатного носія із сировинних ресурсів України, наведено результати щодо фізико-хімічних основ і технології приготування низькоконцентрованого наносрібного каталізатора на модифікованому алюмосилікатному носії.

Згідно з існуючим способом приготування нанесеного срібного каталізатора процесу каталітичного окиснення метанолу у формальдегід, з використанням як носія пемзи «білої», передбачено її попередню механічну і хімічну обробку. Але після вилуговування з пемзи нітратною кислотою, зокрема сполук феруму, утворюється багато відкритих та напівглухих пор, у яких може відкладатися срібло. Унаслідок збільшення терміну дифузії з поверхні срібла, яке знаходиться в таких шпарах, формальдегід може зазнавати цілої низки подальших негативних хімічних перетворень.

З іншого боку, не зважаючи на досить значну концентрацію нанесеного срібла ( $\omega$  (Ag) ~ 40 %), певна частина поверхні пемзи залишається невикритою плівкою металічного срібла, а містить кластери Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> – продукти взаємодії срібла з носієм. Останні також беруть участь у каталітичному процесі поряд з крупними агрегатами срібла, але, на жаль, спричиняють неселективне окиснення метанолу у формальдегід. У такому стані масова частка нанесеного срібла може становити до 10 %. Його практично неможливо вилучити з носія під час регенерації нітратною кислотою, навіть після відновлення каталізатора воднем, тому каталізатори СНП не регенерують, а піддають повній руйнації для витягнення срібла.

Ось чому однією із задач даної роботи є отримання алюмосилікатного носія, який відрізняється наявністю вітчизняних сировинних ресурсів і більшою кислотністю поверхні, що, згідно з даними різних дослідників, сприяє поліпшенню показників процесу конверсії метанолу у формальдегід і не вимагає застосування великої кількості технологічних операцій.

У зв'язку з цим використовували природні збіднені фосфорити України як сировину для приготування алюмосилікатного носія (АСН). У табл. 2 наведено усереднений склад АСН у порівнянні з пемзою «білою» у перерахунку на оксиди, вже після вищолочення за певних умов як фосфоровмісних компонентів, так і компонентів неалюмосилікатної природи із збіднених фосфоритів Амвросієвського родовища нітратною кислотою, отриманий із застосуванням ЕМАЛ-2.

**Порівняльний склад АСН і пемзи «білої» в перерахунку на оксиди**

Компонент	Масові частки компонентів у зразках, %	
	АСН	Пемза
1	2	3
SiO <sub>2</sub>	83,00 ÷ 85,00	67,00 ÷ 70,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,90 ÷ 16,85	14,00 ÷ 17,00
K <sub>2</sub> O	0,10 ÷ 0,15	3,00 ÷ 3,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,90 ÷ 1,60
TiO <sub>2</sub>	–	0,13 ÷ 0,24
MnO	–	0,06 ÷ 0,09
MgO	–	до 0,80
CaO	–	1,60 ÷ 2,50
Na <sub>2</sub> O	–	3,00 ÷ 4,10

Фізико-механічні характеристики зразків АСН у порівнянні з відомим носієм – пемзою наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Фізико-механічні характеристики зразків АСН і пемзи**

Властивості та характеристики	Зразок	
	АСН	Пемза
Ефективний радіус пор, $R \cdot 10^2$ , нм	39 ÷ 48	12 ÷ 35
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	0,86	0,90
Межа міцності на роздавлювання, кг/см <sup>2</sup>	36,0	20,0
Механічна міцність на стирання, %	97,4	85,0
Густина насипна, г/см <sup>3</sup>	1,0	0,6

З цих даних випливає, що отриманий алюмосилікатний носій у співставленні з пемзою має практично таке ж значення питомої поверхні, але більший ефективний радіус пор, а також більшу насипну густину та механічну міцність. До найважливіших позитивних особливостей АСН можна віднести повну відсутність у ньому сполук феруму (табл. 2), які являють собою каталітичну отруту в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід.

Для з'ясування можливості використання АСН як носія для Ag/АСН-каталізатора його піддавали випробуванням у промисловому агрегаті за різні проміжки часу експлуатації (табл. 4).

Таблиця 4

**Показники роботи срібних каталізаторів на різних носіях**

Найменування	Ag/пемза, 40 % Ag			Ag/АСН, 40 % Ag		
	5,0	500	2880	5,0	500	2880
Час роботи каталізатора, год	0,023	0,43	4,91	0,020	0,36	4,14
Масова частка вуглевідкладень, %	0,30	0,34	2,80	0,11	0,14	0,39
Масова частка срібла, що проникла в носій за 923 К, %	73,2	72,7	68,5	73,9	73,1	69,2

Дані табл. 4 свідчать, що срібні катализатори з використанням АСН дозволяють досягти дещо вищого виходу цільового продукту в процесі всього терміну випробувань, який не поступається такому на катализаторі СНП. Це можна пояснити тим, що за однакової методики нанесення срібла – просочуванням розчином  $\text{AgNO}_3$ , найбільш вагомий вплив на показники катализаторів  $\text{Ag}/\text{АСН}$  у процесі окиснення метанолу в частині як вищого мольного виходу формальдегіду, так і меншої масової частки вуглеводкладень, робить сильніша бренстедівська кислотність поверхні носія. Вона обумовлена більшим атомним співвідношенням  $\text{Si} : \text{Al}$ , яке в АСН дорівнює  $4,85 : 1$ , а в пемзі лише  $4,25 : 1$ .

Відповідно до відомих квантово-хімічних моделей структур алюмосилікатів можливі лише чотири типи кластерів, унаслідок утворення яких виникають сильні бренстедівські кислотні центри. В останніх атомне співвідношення  $\text{Si} : \text{Al}$  дорівнює відповідно  $7 : 1$ ;  $6 : 2$ ;  $5 : 3$ ;  $4 : 4$ . Вони, згідно з науковими даними, позитивно впливають на збільшення мольного виходу формальдегіду в процесі окисної конверсії метанолу на  $\text{Ag}/\text{пемза}$ -катализаторі.

В АСН атомне співвідношення  $\text{Si} : \text{Al}$  найбільш близьке до складу кластерів першого типу. Концентрація сильних кислотних центрів підвищується за рахунок збільшення мольного співвідношення  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  на користь силіцій (IV) оксиду, тобто доведенням атомного співвідношення  $\text{Si} : \text{Al}$  до  $7 : 1$ .

Для отримання кремнеземистого кластера і покриття ним поверхні АСН або пемзи, носіїв срібного катализатора, використовували золь-гель процес. Установлено, що достатня масова частка нанесених таким чином на АСН або пемзу алюмосилікатів становить  $16\%$ . Більша масова частка алюмосилікатного золь-гелю  $\omega$  практично не підвищує мольний вихід формальдегіду  $\chi$  (рис. 3). Математична обробка одержаних даних дозволила отримати таку залежність між ними

$$\chi(\text{CH}_2\text{O}) = 77,5(1 - e^{-0,44 \omega}). \quad (2)$$

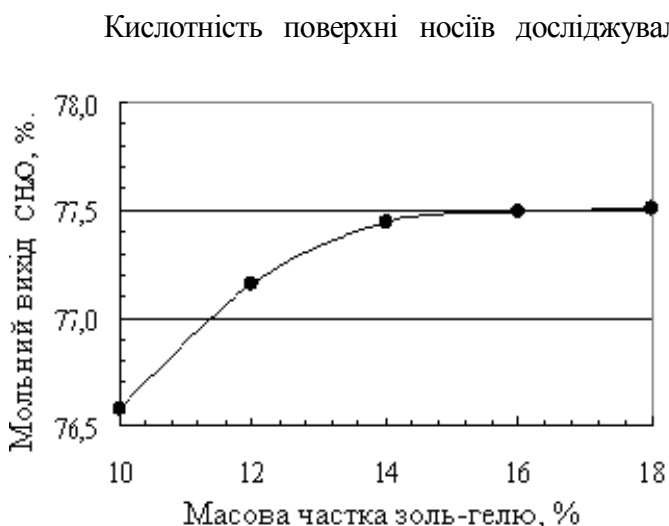


Рис. 3. Залежність мольного виходу формальдегіду  $\chi$  від масової частки  $\omega$  алюмосилікатного золь-гелю, витраченого на модифікацію носіїв.

Цей висновок зроблено на підставі того, що кожному бренстедівському кислотному центру відповідає свій стрибок потенціалу: першому стрибку потенціалу відповідають найбільш

сильні кислотні центри, другому – центри із середньою силою і третьому – слабкі кислотні центри. Отже, концентрація і сила сильних кислотних центрів, а також кислотних центрів середньої сили, ураховуючи величини першого і другого стрибків потенціалів, у пемзи найменша, а у АСНМ – найбільша.

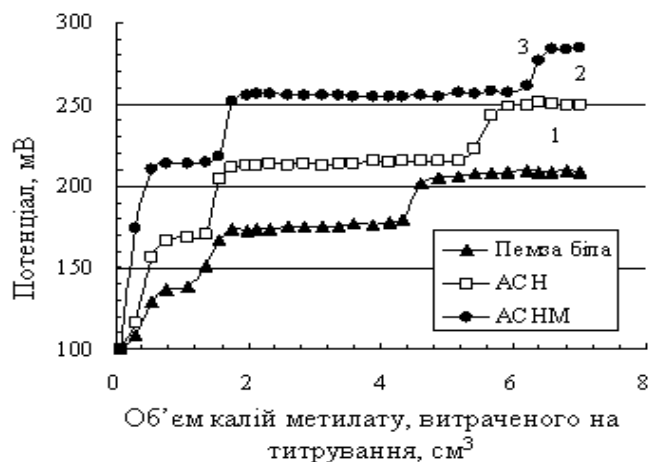


Рис. 4. Інтегральні криві неводного потенціометричного титрування зразків алюмосилікатних носіїв

Завдяки цьому аморфний кремнезем запобігає розчиненню кисню в сріблі і через це деформування його кристалічної ґратки у бік розширення, тобто зниженню показників процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід. Це сприяє постійному підтримуванню активності срібла протягом тривалого часу і таким чином відкриває шлях до його стійкої саморегенерації.

Для підтвердження наведених теоретичних передумов готували зразки носіїв каталізаторів Ag/АСН-модифікований (Ag/АСНМ) з різним значенням силікатного модуля з масовою часткою нанесеного срібла 37 % шляхом термічного розкладання аргентум нітрату. Одержані дані свідчать про те, що зразки каталізатора Ag/АСНМ з носієм модифікованим  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , узятих в атомному співвідношенні  $\text{Si} : \text{Al} = 7 : 1$ , відрізнялися найбільш високим мольним виходом формальдегіду (77,3 % проти 73,2 % на каталізаторі СНП) (табл. 5).

Таблиця 5

**Структурні характеристики алюмосилікатних носіїв та мольний вихід  $\text{CH}_2\text{O}$  на сріблі, нанесеному на ці носії**

Носій	Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$	Загальна поруватість, %	Ефективний радіус пор, $R \cdot 10^2$ , нм	Мольний вихід $\text{CH}_2\text{O}$ , %
Пемза «біла»	1,2	48,0	12 – 35	73,2
АСН	0,9	12,0	39 – 48	73,9
АСН та пемза, модифіковані оксидами $\text{SiO}_2$ і $\text{Al}_2\text{O}_3$ з атомним співвідношенням 7:1	1,1	10,0	69 – 97	77,3

Щоб ще в більшому ступені уникнути утворення кластерів срібла з носієм у процесі приготування зразків каталізаторів, просочування гранул носіїв здійснювали сумісним розчином уротропіну з  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  і висушування за 323 К протягом двох годин.

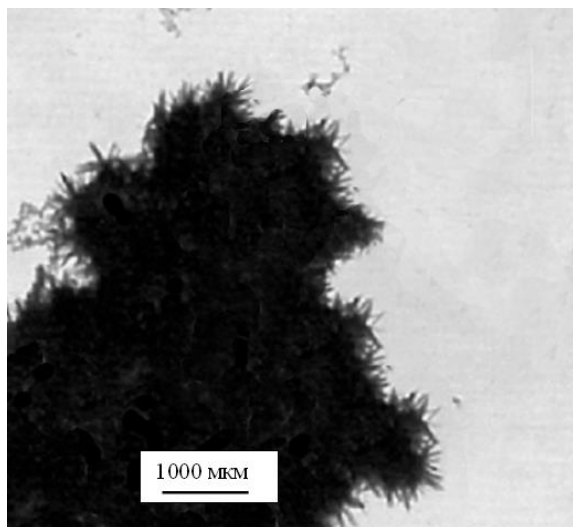


Рис. 5. Гранула каталізатора Ag/ПМ-16, вкрита волоснистим сріблом

Просочення носія уротропіном – відновником іонів аргентуму, по-перше, сприяє надійному блокуванню отворів пор носія, по-друге, срібло відкладається у вигляді нанорозмірного «волоснистого» срібла, тому що його відновлення здійснюється на, так би мовити, газуватій «подушці», що утворюється на поверхні носія. Таке «волоснисте» срібло (рис. 5) має більш розвинену питому поверхню, ніж масивне. У результаті цього покращується хемосорбція кисню із вихідної газової суміші та перетворення срібла в окиснений стан, а вже як наслідок, поліпшується сорбція метанолу на його поверхні та перетворення останнього в продукт реакції – формальдегід.

Таким чином, завдяки наявності величезного числа тонких еластичних «волосинок» срібла практично вся поверхня носія стає вкритою сріблом.

Експериментальне дослідження каталітичної активності таких зразків каталізатора показали, що мольний вихід формальдегіду також залежить від мольного співвідношення  $M$   $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , яке є оптимальним за значенням 14 : 1 і відповідає атомному співвідношенню  $A$   $\text{Si} : \text{Al} = 7 : 1$ , що підтверджується залежністю:

$$\chi(\text{CH}_2\text{O}) = 73,1 + 4,3(1 - e^{-0,79A}), \quad (3)$$

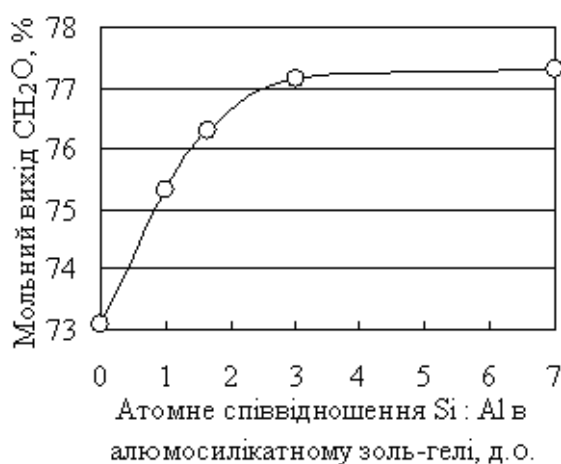


Рис. 6. Залежність мольного виходу формальдегіду  $\chi$  від атомного співвідношення  $A$   $\text{Si} : \text{Al}$  у модифікуючому носій золь-гелі

наведеною також на рис. 6.

Визначення впливу масової частки срібла в нанесених срібло-алюмосилікатних каталізаторах на мольний вихід формальдегіду проводили на трьох групах зразків. У зразках першої групи як носій використовували пемзу, другої – алюмосилікатний носій, модифікований оксидами  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , третьої – пемзу, модифіковану оксидами  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , узятими в атомному співвідношенні  $\text{Si} : \text{Al} = 7 : 1$ . Масову частку срібла в каталізаторах кожної групи змінювали в межах 4 – 16 % з інтервалом 2 %. (табл. 6).



**Залежність показників процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід від масової частки срібла у срібло-алюмосилікатних катализаторах**

Масова частка нанесеного срібла, %	Мольний вихід формальдегіду, %		
	АСН модифікований	Пемза модифікована	Пемза
4	75,6	75,7	70,6
6	76,3	76,2	71,0
8	76,6	76,7	71,3
10	77,0	77,0	71,6
12	77,2	77,2	71,9
14	77,4	77,4	72,2
16	77,5	77,5	72,3

Як впливає з отриманих даних, більш низький мольний вихід формальдегіду для катализаторів на пемзі спостерігається практично в всьому дослідженому інтервалі масових часток срібла. Кращі показники окисної конверсії метанолу у формальдегід, отримано на Ag/АСНМ та Ag/ПМ з пониженим умістом срібла порівняно з Ag/пемза-катализатором указують на існування оптимального співвідношення між масовою часткою нанесеного срібла  $\omega$  (Ag) і концентрацією SiO<sub>2</sub> – стабілізатора окисненого стану срібла – на поверхні носія, у вигляді алюмосилікатного золь-гелю. Через те що не існує іншого, з точки зору високої брентендівської кислотності, складу алюмосилікату, крім того, у якому атомне співвідношення Si : Al дорівнює 7 : 1, то тепер визначали оптимальну масову частку срібла на поверхні такого носія, щоб концентрація наявного на ній SiO<sub>2</sub> була достатньою для постійної стабілізації окисненого стану нанесеного срібла протягом усього терміну довготривалої експлуатації. Для цього проводили випробування зразків у виробничих умовах ПАТ «Северодонецьке об'єднання Азот».

На основі одержаних результатів зроблено висновок, що для успішної експлуатації срібного катализатора в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід достатньо на носій – АСН або пемзу, модифікованих оксидами з атомним співвідношенням Si : Al = 7 : 1, нанести срібло з масовою часткою всього 14 – 16 % замість 40 %, тобто у 2,5–2,7 раза меншою.

Дослідження структурних змін срібла проводили на зразках катализаторів СНП-37, Ag/АСНМ-16 і Ag/ПМ-16. Предмет дослідження – кристалічна ґратка і мінімальні розміри зерен полікристалічного металічного срібла.

Параметр кристалічної ґратки срібла (*a*) на поверхні катализаторів Ag/АСНМ-16, Ag/ПМ-16, виготовлених запропонованим методом, був досить близький до величини, характерної для чистого срібла, 0,40778 нм. Для СНП-37 катализатора, виготовленого традиційним методом, спостерігається збільшення параметра кристалічної ґратки поверхневих кристалів срібла внаслідок її деформування у бік розширення і досить значне збільшення мінімальних розмірів зерен.

Як відомо, залежно від типу носія та умов приготування катализаторів міжатомні відстані в нанесених металевих частинках можуть, згідно з даними EXAFS (Extended X-Ray Absorbption Fine Structure – далека тонка структура рентгенівських спектрів поглинання), як збігатися, так і бути більшими або меншими від відповідних відстаней у масивному металі.

Це обумовлено ефектом сильної взаємодії металу з носієм (СВМН), який змінює структуру нанесеної металічної частки так, щоб вона краще "вписувалася" в структуру поверхні носія.

Особливо вплив модифікуючих оксидів на структуру срібла виявляється в каталізаторах, виготовлених методом просочування пемзи аргентум нітратом. У цьому випадку срібло знаходиться не тільки на поверхні носія, а і в його об'ємі, де ступінь дисперсності срібла в структурі пемзи досягає атомних розмірів, тому що в аргентум нітраті, яким просочують гранули пемзи підчас приготування каталізатора, срібло дисперговано до йонного рівня. Найбільший мінімальний розмір зерен і найбільший параметр кристалічної ґратки полікристалічного срібла для зразка СНП 37 % підтверджують це (табл. 7).

Таблиця 7

**Результати виміру параметра кристалічної ґратки і мінімальних розмірів зерен полікристалічного срібла в каталізаторах**

Зразки каталізаторів	$2\theta$ , град.	Параметр ґратки $a$ , нм	$B$ , град.	Розмір зерен $E$ , нм
Ag/АСНМ-16	156,844	0,40790	1,145	36,0
Ag/ПМ-16	156,846	0,40789	1,146	36,1
СНП-37	156,792	0,40871	0,856	38,4

Золь-гель метод приготування зразків каталізаторів Ag/АСНМ і Ag/ПМ відрізняється від відомого методу приготування зразків каталізатора СНП тим, що гранули пемзи просочують спочатку алюмосилікатним золев, що полімеризується і перетворюється потім на гель, який висушують, і тільки після цього просочують сумісним розчином уротропіну з аргентумдіамін нітратом. Гель являє собою структуровану колоїдну систему. Йони  $[Ag(NH_3)_2]^+$  унаслідок значно більших розмірів, у порівнянні з йонами  $Ag^+$ , практично не проникають у просторову структуру гелю, і тому спостерігається градієнт комплексних йонів аргентуму на поверхні гранул носія. Подальші операції висушування і відновлення йонів аргентуму до металевого стану зберігають переважний розподіл його частинок на поверхні носія. Оскільки срібло практично не входить в об'єм алюмосилікату, а знаходиться на поверхні, то дія алюмосилікатного носія на структуру срібла слабкіша, а мінімальний розмір поверхневих кристалітів срібла менший, ніж у каталізаторах, виготовлених методом просочування пемзи розчином  $AgNO_3$ . Наведені міркування повністю узгоджуються з даними табл. 7.

Виявлені структурні зміни срібла обов'язково позначаються і на його хімічному стані. Для цього зразки каталізаторів СНП-37, Ag/АСНМ-16 і Ag/ПМ-16 відмивали в нітратній кислоті й аналізували на кількість розчиненого срібла. Обробці в нітратній кислоті піддавали свіжовиготовлені та відпрацьовані в лабораторних умовах (10 год.) зразки каталізаторів.

Аналіз одержаних даних показує, що зі свіжовиготовленого каталізатора СНП не витягується нітратною кислотою приблизно 7 % Ag, через те що, ця частина срібла є заблокованою в алюмосилікатній матриці і не бере участі в каталізі. З каталізаторів Ag/АСНМ-16 і Ag/ПМ-16 практично все срібло змивається нітратною кислотою навіть після їх 10 годинної експлуатації за температури 923 К. Це свідчить про неоднорідність хімічного

(електронного) стану срібла в срібло-алюмосилікатних каталізаторах на носіях різного складу, а отже, про відмінний характер зв'язку метал - носій.

Промислові випробовування нанесених низькоконцентрованих наносрібних каталізаторів проводили із застосуванням пемзи модифікованої, через те що переробка збіднених фосфоритів ще не набула в Україні промислового значення. У зв'язку з цим подальші дослідження здійснювали з використанням саме цього носія.

Відмінності в хімічному стані срібла у свіжовиготовлених і відпрацьованих каталізаторах визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) (табл. 8).

Таблиця 8

## Енергія зв'язку сполук

Зв'язок	Енергія зв'язку, еВ							
	СНП-37		Ag/ПМ-16		Si	SiO <sub>2</sub>	Піро-філіт	Берил
	свіжий	відпр.	свіжий	відпр.				
Si 2p <sup>3/2</sup>	102,4	102,4	102,5	102,5	99,1	104,0	102,0	102,3
Зв'язок	Енергія зв'язку, еВ							
	СНП-37		Ag/ПМ-16		Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Піро-філіт	Берил
	свіжий	відпр.	свіжий	відпр.				
Al 2p <sup>3/2</sup>	73,5	73,5	73,5	73,5	72,4	74,8	73,6	73,4
Зв'язок	Енергія зв'язку, еВ							
	СНП-37		Ag/ПМ-16		Ag	Ag <sub>2</sub> O		
	свіжий	відпр.	свіжий	відпр.				
Ag 3d <sup>5/2</sup>	368,3	367,6	368,4	367,9	368,2	367,8		

Аналіз отриманих даних показує, що для зразків СНП-37 і Ag/ПМ-16 свіжих і відпрацьованих, енергія зв'язку ліній Si 2p<sup>3</sup> і Al 2p<sup>3</sup> однакова. Звертають на себе увагу величини енергій зв'язків Si 2p<sup>3/2</sup> та Al 2p<sup>3/2</sup>. Так, для каталізатора Ag/ПМ-16, вони близькі аналогічним енергіям зв'язків для пірофіліту Al<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> і берилу Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] – сполукам алюмосилікатної природи, і не відповідають енергіям зв'язків чистих SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цей факт говорить про те, що розроблена технологія приготування нанесених срібло-алюмосилікатних каталізаторів забезпечує утворення алюмосилікатної структури з модифікуючих оксидів, і поверхня каталізаторів не містить ані вільної фази алюміній оксиду, ані силіцій (IV) оксиду.

Таким чином, на основі результатів проведених досліджень показано технологічну можливість використання алюмосилікатного носія (АСН) як носія срібного каталізатора. Розроблена методика із застосуванням золь-гель процесу дає можливість покращити структурні характеристики носія, а саме зменшити його загальну поруватість і збільшити ефективний радіус пор. Збільшення силікатного модуля поверхні носія шляхом нанесення поверхневого алюмосилікатного модифікатора у вигляді золь-гелю сприяє кращій хемосорбції кисню каталізатором за рахунок збільшення концентрації SiO<sub>2</sub>, а отже, і

стабілізації ним окисненого стану срібла, тобто уповільнює його агрегацію в процесі експлуатації, покращує десорбцію формальдегіду з поверхні катализатора у зв'язку з підвищенням концентрації сильних брестедівських кислотних центрів. Найкращі результати щодо мольного виходу формальдегіду одержано на срібному катализаторі, носій якого – АСН або пемза «біла», модифіковані, завдяки застосуванню золь-гель процесу, сумішшю оксидів силіцію (IV) і алюмінію з атомним співвідношенням 7 : 1.

Проведено дослідження щодо розробки складу і способів виготовлення нанесених низькоконцентрованих наносрібних катализаторів. Фізико-хімічні випробування в лабораторних і промислових умовах показують, що конверсія метанолу істотно вища на катализаторах, отриманих методом, коли на поверхні носія спочатку формується система модифікуючих оксидів, а потім – частинки металевого срібла. Катализатори, у яких у процесі приготування срібло відновлюється зі сполук дією хімічних реагентів, тобто за рахунок міжмолекулярної окисно-відновної реакції (ОВР), а не в результаті перебігу внутрішньомолекулярної ОВР, забезпечують більш високі вихід формальдегіду і коефіцієнт покриття поверхні носія металом. Вплив модифікуючих оксидів на структуру срібла супроводжується певною стабілізацією параметра кристалічної ґратки поверхневих кристалів срібла, що позитивно позначається на підвищенні мольного виходу формальдегіду. Збільшення мінімальних розмірів частинок срібла, що має місце в процесі тривалої роботи контактів, слабкіше проявляється для катализаторів Ag/АСНМ і Ag/ПМ, ніж для СНП-катализатора, тобто модифікуючі оксиди перешкоджають сплавленню дрібних кристалів срібла і сприяють стабілізації дисперсної структури металу в нанесеному срібному катализаторі.

**У п'ятому розділі** наведено результати досліджень щодо визначення кінетичних параметрів процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід на нанесеному срібному катализаторі, які необхідні для розробки модифікованих нанесених низькоконцентрованих срібних катализаторів промислового виробництва формальдегіду.

Вивчення кінетики вказаного процесу здійснювали з використанням нанесеного срібного катализатора з масовою часткою срібла 16 % термодинамічним методом у проточному кварцовому трубчатому реакторі.

На основі отриманих результатів зроблено висновок, що збільшення мольної частки кисню в ПМС ( $\chi$ ), а отже, і значення  $\beta$  сприяє зниженню температури запалювання катализатора  $T_{\text{зап}}$ . Більш детальний аналіз цієї залежності показує, що в інтервалі значень  $\beta$  від 0,29 до 0,34 підвищення мольної частки  $\chi$  ( $O_2$ ) у ПМС на 1 % сприяє пониженню  $T_{\text{зап}}$  катализатора Ag/ПМ-16 на 4,03 град. Це дає можливість, з урахуванням температури плавлення металічного срібла ( $T_{\text{пл}}$ ), також і теоретично визначити  $T_{\text{зап}}$  катализатора, яка б відповідала оптимальним значенням  $\beta$  і  $\chi$  ( $O_2$ ) у ПМС, а отже, і максимальному виходу основного продукту реакції – формальдегіду.

$$T_{\text{зап}} = \left[ \frac{\alpha \cdot T_0^2}{T_{\text{іє}} - T_0} + T_0 \right], \quad (4)$$

де  $T_0$  – температура нормальна, 273 К;  $\alpha$  – стала, яка дорівнює 4,03, тобто величині пониження  $T_{\text{зап}}$  срібного каталізатора при підвищенні  $\chi$  ( $O_2$ ) у ПМС на 1 %.

$$T_{\text{зап}} = \left[ \frac{4,03 \cdot 273^2}{1241 - 273} + 273 \right] = 583,3 \text{ К}.$$

На підставі отриманих даних запропоновано формулу для визначення оптимальної температури контактування, тобто експлуатації:

$$T_{i.a} = \left[ \frac{\alpha \cdot T_0^2}{T_{i.e} - T_0} + T_0 \right] + \gamma T_{i.e} \quad \text{або} \quad T_{i.a} = T_{\text{зап}} + \gamma T_{i.e}, \quad (5)$$

де  $\gamma$  – емпіричний коефіцієнт, що враховує температуру початку формування упорядкованої структури металу з визначеними мінімальними розмірами зерен кристалітів, або початкову температуру так званого процесу «розробки» каталізатора. Для нанесених каталізаторів, і срібного каталізатора зокрема,  $\gamma$  може набувати значень 0,27 – 0,274. Отже,  $T_{\text{зап}} = 583,3 + 0,274 \cdot 1241 = 923,3 \text{ К}$ .

На підставі значень температур запалювання каталізатора в досліджуваній гетерогенно-каталітичній реакції обчислено уявну енергію активації цієї реакції. Розрахунки показали, що в кінетичній області уявна  $E_{\text{акт}}$  складає 89,3 – 91,2 кДж/моль, що узгоджуються з даними (88 – 92 кДж/моль), отриманими за іншими методиками визначення уявної енергії активації процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід за участю нанесеного срібного каталізатора.

У процесі виконання даної роботи визначено також порядок реакції, константу швидкості, енергію активації та деякі інші кінетичні характеристики реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід за зміною концентрації як одного з вихідних реагентів – кисню та метанолу, так і цільового продукту реакції – формальдегіду.

Для знаходження порядку реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід використано аналітичний і графічний методи. Із отриманих даних випливає, що реакція окисної конверсії метанолу у формальдегід в інтервалі температур 873 – 923 К,  $\beta = 0,33$ ,  $w_{\text{лін}} = 1,0 \text{ м/с}$ , є реакцією 1-го порядку, зокрема за киснем, із значенням уявної енергії активації 14,6 кДж/моль. Через те що  $E_{\text{акт}}$  не залежить від температури перебігу процесу, то різницю в їх значеннях, одержаних на основі  $T_{\text{зап}} = 583 \text{ К}$  і оптимальної температури експлуатації  $T_{o.e} = 923 \text{ К}$  указують на відмінність у механізмах перебігу реакції перетворення метанолу у формальдегід до і після запалювання каталізатора. Проведені дослідження вказують на те, що в першому випадку реакція перебігає за чисто окисним механізмом, а у другому також і за участю реакції простого дегідрування.

Отримане значення  $E_{\text{акт}}$  свідчить, що досліджуваний процес перебігає в зовнішньодифузійній області. Поряд з уявними кінетичними параметрами процесу окиснення метанолу у формальдегід визначали і їх істинні значення із застосуванням методу Рунге – Кутти.

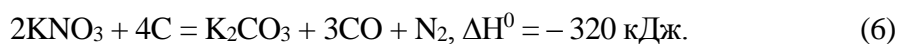
Таким чином, на підставі одержаних значень температур запалювання нанесеного срібного каталізатора визначено уявну енергію активації реакції тільки окисного дегідрування метанолу у формальдегід у перехідній області та значення емпіричних коефіцієнтів  $\alpha$  і  $\gamma$ , які полегшують вибір оптимальних умов проведення процесу. Знайдені величини енергії активації та порядку реакції за киснем, метанолом і формальдегідом в області виробничих температур (873 – 923 К) мають близькі значення з аналогічними кінетичними параметрами, одержаними іншими авторами в процесі дослідження кінетики окисної конверсії метанолу у формальдегід на срібних каталізаторах. Це вказує на ідентичну динаміку перебігу процесу перетворення метанолу в зовнішньодифузійній області як на низькоконцентрованих срібних каталізаторах, тобто на носіях, модифікованих оксидами  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і на СНП каталізаторах з масовою часткою срібла 37 – 40 %.

**У шостому розділі** представлено дані дослідно-промислових і промислових випробувань низькоконцентрованих наносрібних каталізаторів, а також результати фізико-хімічних досліджень нанесених срібних каталізаторів процесу окиснення метанолу.

Для випробування зразки  $\text{Ag/ПМ-16}$  каталізатора, виготовлені в лабораторних умовах, завантажували у багатосекційний контейнер у вигляді сітки з нержавіючої сталі марки 12Х18Н9Т, потім розміщували в контактному апараті в шарі промислового каталізатора СНП і здійснювали процес протягом виробничого циклу 120 діб. При цьому мольний вихід формальдегіду на розроблених каталізаторах  $\text{Ag/ПМ-16}$  на заключній стадії випробувань складав 73,8 %, що приблизно на 5,6 % вище активності каталізатора СНП за вказаний проміжок експлуатації.

Для встановлення причин зниження первісної активності досліджуваних каталізаторів в процесі тривалої роботи, було проведено фізико-хімічні дослідження відпрацьованих зразків, перш за все ступеня їх науглецювання (2,43 мас. % у  $\text{Ag/ПМ-16}$  проти 4,91 мас. % у СНП–37), а також накопичення на поверхні каталізаторів домішок переважно у вигляді сполук натрію, магнію, кальцію та феруму. Їх вилучення здійснювали за допомогою хлоридної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 2 моль/дм<sup>3</sup> та  $T = 298 \text{ К}$ , унаслідок чого мольний вихід формальдегіду зростав приблизно на 13 %.

Видалення вуглецю з відпрацьованих каталізаторів проводили як випалюванням коксу, так і обробкою відпрацьованих зразків калій нітратом за  $T = 893 \text{ К}$  відповідно до рівняння:



Кількісний аналіз ступеню науглецювання визначали за допомогою ЕМАЛ-2. Аналіз кривої ДТА показує, що температура, необхідна для повного видалення вуглецю в разі термічної регенерації нанесених срібних каталізаторів складає 1033 К. Отже, вона на 110 град. перевищує оптимальну температуру експлуатації. У випадку застосування  $\text{KNO}_3$  повне видалення коксу спостерігається вже за температури 893 К, тобто на 30 град. нижчої за температуру експлуатації. Це, у свою чергу, дає можливість адекватно оцінити втрату вихідної активності нанесених срібних каталізаторів за рахунок науглецювання, яка склала близько 40 %. Дослідження також показали, що після видалення вуглецю з каталізатора

Ag/ПМ-16 срібло повністю витягується нітратною кислотою, у той час, як із зразків каталізатора СНП-37 – лише на 92,1 мас. % і тільки після відновлення їх воднем за  $T = 923\text{ K}$ .

Для виявлення структурних змін срібла в каталізаторах після промислової експлуатації проводили рентгенівські вимірювання параметра кристалічної ґратки та мінімальних розмірів зерен полікристалів срібла. У всіх каталізаторів після виробничого пробігу спостерігається деформування кристалічної ґратки срібла у бік розширення і збільшення мінімальних розмірів зерен кристалітів, але в значній мірі це характерно для каталізатора СНП.

На підставі результатів дослідно-промислових досліджень виготовлено промислову партію каталізатора Ag/ПМ-16 за розробленою технологією, яку готували у виробничих умовах ПАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот», відповідно до технологічної схеми, наведеної на рис. 7.

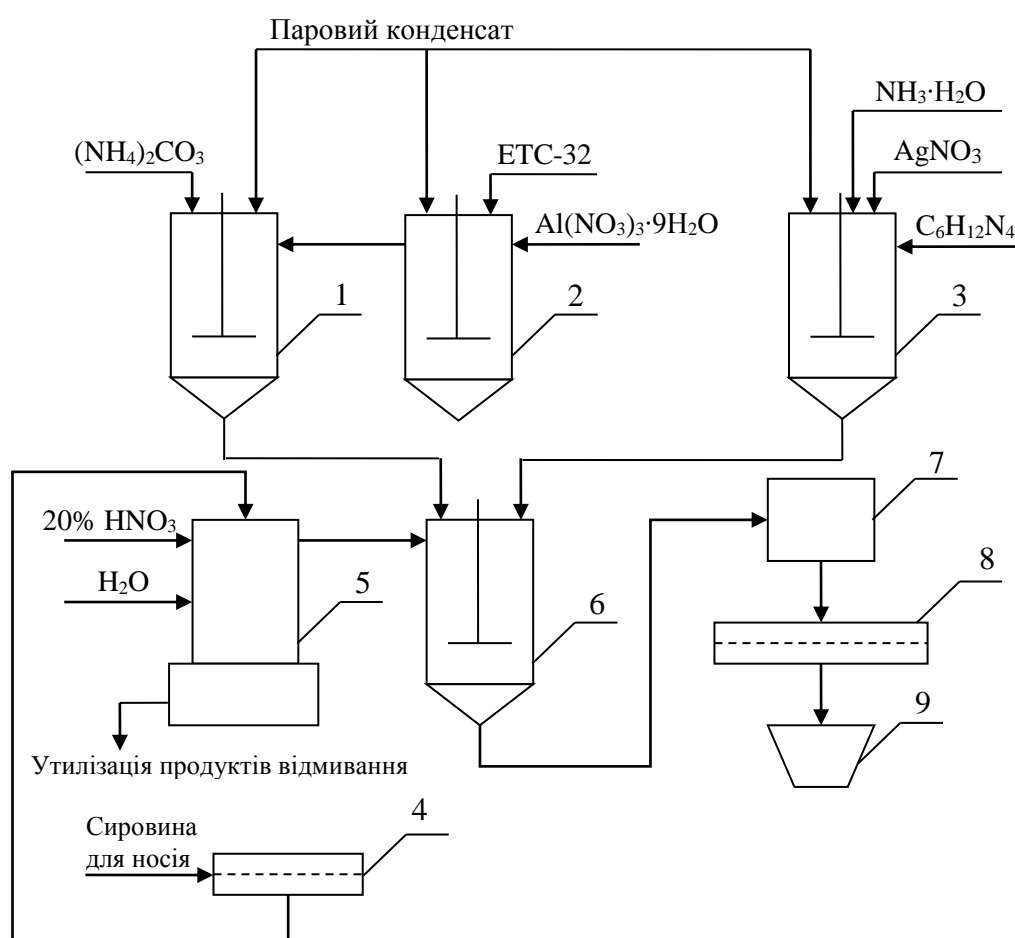


Рис. 7. Схема приготування низькоконцентрованого наносрібного каталізатора

1 – реактор для розчинення амоній карбонату і подальшого приготування алюмосилікатного золю; 2 – реактор для розчинення алюміній нітрату декагідрату в спиртовому розчині ETC-32; 3 – реактор для одержання амоніачного комплексу аргентум нітрату і розчинення у ньому уротропіну; 4, 8 – сита; 5 – реактор для видалення йонів феруму; 6 – реактор для нанесення компонентів на носій; 7 – муфельна піч, 9 – паперові мішки.

Промислові випробування проводили в контактному апараті № 7 цеху з виробництва формаліну й уротропіну ПАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» (табл. 9).

Усереднені технологічні показники процесу виробництва формаліну на промисловому катализаторі СНП-37 (№ 6) та дослідному Ag/ПМ-16 катализаторі (№7)

Термін роботи, міс	Навантаження за метанолом, дм <sup>3</sup> /год		Температура у контактному апараті, °С		Уміст формальдегіду, мас. %		Мольний вихід формальдегіду, %	
	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7	№ 6	№ 7
1	1850	1850	695	695	37,4	38,1	74,2	77,4
2	1800	1800	690	695	37,0	38,6	73,0	76,8
3	1750	1700	695	690	36,9	39,8	71,5	76,2
4	1850	1750	695	690	36,8	40,0	69,0	75,8
5	1800	1750	700	690	37,3	38,9	74,1	75,5
6	1850	1700	695	690	36,8	39,5	73,0	74,8
7	1700	1700	690	690	36,7	40,0	71,9	74,6
8	1750	1750	695	695	36,6	38,0	68,8	74,3
9	1750	1750	695	690	37,4	38,6	74,3	73,5
10	1800	1750	700	695	37,2	38,1	73,1	73,0

Аналіз отриманих результатів показує, що за технологічних параметрів процесу отримання формаліну, прийнятих на ПАТ «Северодонецьке об'єднання Азот», випробуваний катализатор Ag/ПМ-16 «пропрацював» 10 місяців (процес змушені були зупинити через технічні негаразди з апаратом). Формалін, отриманий на розробленому катализаторі за весь час його роботи, відповідав ГОСТу 1625-89.

Для встановлення можливих причин дезактивації нанесених срібних катализаторів, які відпрацювали свій термін у промислових умовах, проводили визначення їх фізико-хімічних і технологічних характеристик. Використовували проби катализаторів з однієї партії: свіжих катализаторів СНП і Ag/ПМ-16 і відпрацьованих, за певний проміжок часу, відповідно у контактних апаратах № 6 та № 7 цеху виробництва метанолу-ректифікату й уротропіну ПАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». Результати досліджень представлені на рис. 8 – 11.

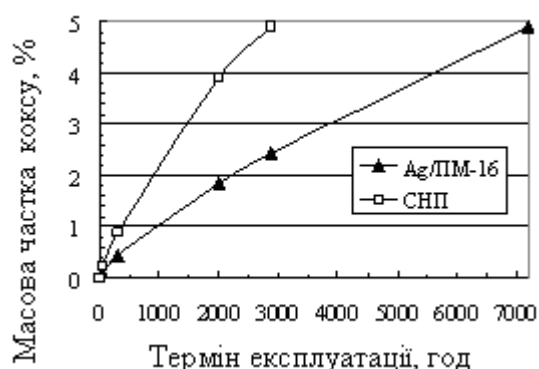


Рис. 8. Криві накопичення коксу  $\omega$  (С) на катализаторах СНП і Ag/ПМ-16 залежно від терміну їх експлуатації  $\tau$ .

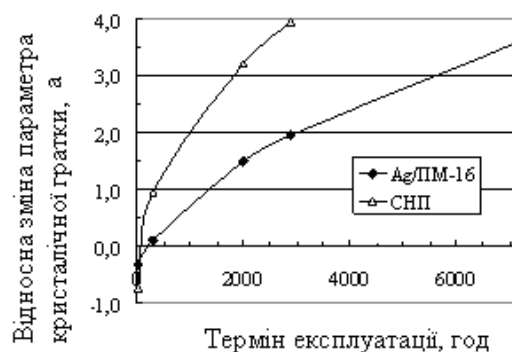


Рис. 9. Відносна зміна параметра кристалічної ґратки срібла катализаторів СНП і Ag/ПМ (а) залежно від терміну їх експлуатації  $\tau$ .



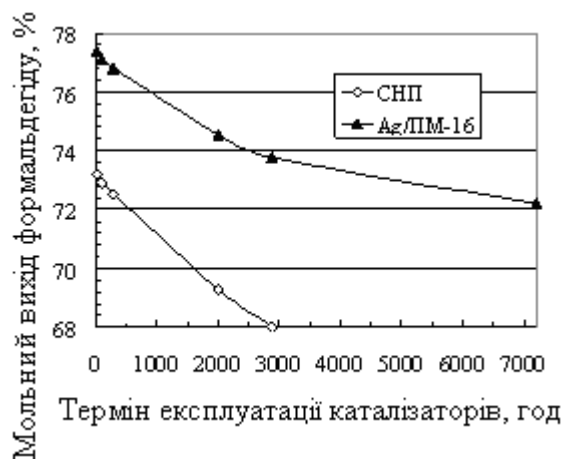


Рис. 10. Зміна мольного виходу формальдегіду  $\chi$  залежно від терміну експлуатації  $\tau$  каталізаторів СНП і Ag/ПМ-16.

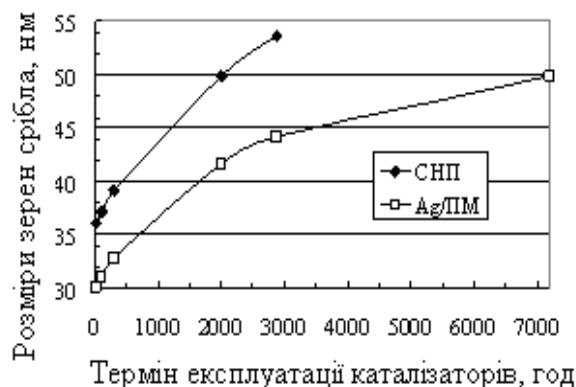


Рис. 11. Зміна мінімальних розмірів зерен срібла  $E$  в каталізаторах СНП і Ag/ПМ-16 залежно від тривалості експлуатації  $\tau$ .

Отримані криві на рис. 8 – 11 оброблені за допомогою математичного пакету Sigmaplot 10, унаслідок чого одержано формули, які задовільно описують наведені вище залежності.

Масова частка вуглевідкладень збільшується з терміном експлуатації для каталізаторів СНП та Ag/ПМ-16 (рис. 8) згідно формулами (7) – (8):

$$\omega(C)_{\text{СНП}} = 0,2 + 1,7 \cdot 10^{-3} \tau, \quad (7)$$

$$\omega(C)_{\text{Ag/ПМ-16}} = 0,23 + 6,7 \cdot 10^{-4} \tau. \quad (8)$$

Деформування параметра кристалічної ґратки срібла в бік розширення каталізаторів СНП і Ag/ПМ-16 (рис. 9) залежно від тривалості їх експлуатації описується залежностями (9) – (10):

$$\Delta a / a \cdot 10^{-4}_{\text{СНП}} = -0,73 + 4,49(1 - e^{1,42 \cdot 10^{-3} \tau}), \quad (9)$$

$$\Delta a / a \cdot 10^{-4}_{\text{Ag/ПМ-16}} = -19,5 + 2,53 \ln(\tau - 1,97 \cdot 10^3). \quad (10)$$

Зміна мольного виходу формальдегіду  $\chi$  зі збільшенням часу експлуатації каталізаторів СНП і Ag/ПМ-16 (рис. 10) відповідає формулам (11) – (12):

$$\chi(\text{CH}_2\text{O})_{\text{СНП}} = 73,1 + 1,8 \cdot 10^{-3} \tau, \quad (11)$$

$$\chi(\text{CH}_2\text{O})_{\text{Ag/ПМ-16}} = 71,7 + 5,6 \cdot e^{-3,5 \cdot 10^{-4} \tau}. \quad (12)$$

Мінімальні розміри зерен срібла  $E$  в каталізаторах СНП і Ag/ПМ-16 (рис. 11) від тривалості експлуатації змінюються згідно з математичними залежностями (13) – (14):

$$E_{Ni} = 36,7 + 6,1 \cdot 10^{-3} \tau, \quad (13)$$

$$E_{Ag/Pi-16} = 30,2 + 20,85(1 - e^{-3,9 \cdot 10^{-4} \tau}). \quad (14)$$

Коефіцієнт кореляції в усіх наведених випадках складає 0,99.

Проведені розрахунки показали, що зменшення мольного виходу формальдегіду на катализаторі Ag/ПМ-16 завдяки структурним змінам срібла, становить  $\approx 47\%$ , а внаслідок накопичення на поверхні коксу та сполук натрію, магнію, кальцію та феруму – відповідно 40 і 13%. На підставі результатів, отриманих у процесі промислових випробувань, запропонована більш узагальнену залежність величини масової частки вуглевідкладень як від тривалості процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід, так і температури його проведення:

$$\omega(C) = A e^{-\frac{3619}{T}} \cdot \tau^{0,27 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \sqrt{T}}, \quad (15)$$

де  $\omega(C)$  – масова частка вуглевідкладень (коксу), %;  $A$  – коефіцієнт, який залежить від природи носія срібного катализатора;  $T$  – температура проведення процесу, К;  $\tau$  – тривалість роботи катализатора, год.

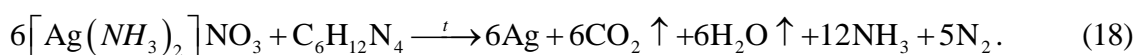
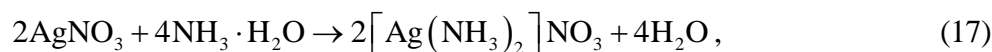
Через те що науглецювання спричиняє досить значне зниження мольного виходу  $CH_2O$ , то на підставі отриманих експериментальних даних обчислено і значення кінетичних параметрів цього процесу, а саме констант швидкостей, порядку реакції, а також величини уявної енергії активації.

Таким чином, на підставі проведених дослідно-промислових і промислових випробувань зразків срібних катализаторів доказано, що серед досліджених катализаторів найперспективнішим є катализатор Ag/ПМ-16, тому що він забезпечує найбільш стабільні технологічні показники процесу отримання формальдегіду під час тривалої експлуатації. Основними причинами зниження активності нанесених срібних катализаторів у процесі роботи є науглецювання зразків і накопичення домішок переважно сполук натрію, магнію, кальцію та феруму, яке призводить до часткового екранування активної поверхні катализатора, деформації кристалічної ґратки срібла в менш активну форму і збільшення мінімальних розмірів зерен срібла. Випробуваний низькоконцентрований наносрібний катализатор, нанесений на носій – пемзу модифіковану, пропрацював у виробничих умовах 10 місяців (катализатор СНП працює в аналогічних умовах 4 місяці). За весь термін його експлуатації якість виробленого на ньому формаліну відповідала ГОСТ 1625-89. За одних і тих же умов використання (навантаження за метанолом, температурою проведення процесу), виготовлений за розробленою технологією низькоконцентрований наносрібний катализатор забезпечує більший уміст формальдегіду у формаліні, ніж промисловий катализатор СНП, тому його можна рекомендувати для широкого впровадження в агрегатах виробництва формаліну.

Установлено, що реакцію окисної конверсії метанолу у формальдегід можна віднести до структурнозалежних, через те що питома поверхня срібних катализаторів за весь період експлуатації практично не змінюється, а мольний вихід формальдегіду зменшується. Визначено кінетичні параметри процесу науглецювання катализатора Ag/ПМ-16 в інтервалі температур 893 – 923 К. Знайдено, що уявна енергія активації цього процесу становить 32,4 кДж/моль, а порядок реакції за вуглицем – 0,5, усе це вказує на перебіг реакції науглецювання в перехідній області. Підтверджено факт підвищення масової частки вуглецевих відкладень зі збільшенням температури конверсії. Установлено, що масова частка вуглевідкладень на катализаторі Ag/ПМ-16 за однакової температури і тривалості

випробувань приблизно удвічі менша за їх концентрацію на СНП-каталізаторі. Запропоновано емпіричне рівняння, щодо визначення масової частки вуглевідкладень на срібному каталізаторі з різними носіями, яке кількісно характеризує процес навуглецювання як в залежності від тривалості роботи каталізатора, так і температури його експлуатації.

У сьомому розділі представлено результати дослідно-промислових та промислових випробувань зразків каталізатора Ag/ПМ-16, регенованих за розробленою технологією у виробничих умовах ПАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». Для цього зразки відпрацьованого каталізатора обробляли озоном у присутності нітратної кислоти за температури 343 К, а також дії УЗ-поля протягом 22 год на одну партію (61 кг). На утворений аргентум нітрат діяли потім сумісним концентрованим розчином амоніаку з уротропіном і одержували аргентумдіамін нітрат. Далі зразки каталізатора висушували і прожарювали за  $T = 623 \text{ K}$  до повного відновлення срібла згідно з даними ДТА. Сутність приведених технологічних операцій відображено рівняннями:



Регенерації піддавали зразки відпрацьованого терміном 10 місяців каталізатора Ag/ПМ-16, які після цього поміщали в багатосекційний сітчастий контейнер, виготовлений з нержавіючої сталі марки 12Х18Н9Т і завантажували в промисловий контактний апарат в шар промислового свіжовиготовленого каталізатора СНП і здійснювали процес окисної конверсії метанолу в формальдегід терміном 120 діб.

Після закінчення дослідно-промислових випробувань визначали каталітичну активність та деякі інші фізико-хімічні характеристики відпрацьованих зразків регенованого каталізатора Ag/ПМ-16. Результати досліджень представлено в табл. 10. Вони свідчать про те, що регеновані зразки каталізатора Ag/ПМ-16 за всіма визначеними показниками не поступаються його свіжовиготовленим зразкам. З урахуванням цього було регеновано промислову партію каталізатора Ag/ПМ-16, що відпрацьовав 10 місяців. Технологічну схему стадії регенерації схематично наведено на рис. 12.

Таблиця 10

**Фізико-хімічні характеристики відпрацьованих зразків каталізатора Ag/ПМ-16,  
регенованого за розробленою технологією і відпрацьованого повторно  
у промислових умовах терміном 120 діб**

Характеристики зразків	Термін роботи каталізатора, год				
	30	130	530	1030	2880
Мольний вихід $\text{CH}_2\text{O}$ , %	77,3	77,1	76,3	75,5	73,2
Масова частка вуглецю, %	0,08	0,25	0,7	1,1	2,47
Відносна зміна параметра кристалічної ґратки срібла, $\Delta a/a \cdot 10^{-4}$	-0,3	-0,14	0,4	0,9	2,1
Мінімальні розміри зерен срібла, нм	36,0	38,0	41,0	43,0	44,0



Рис. 12. Блок схема процесу регенерації відпрацьованого каталізатора Ag/ПМ-16

Промислові випробування регенованого каталізатора Ag/ПМ-16 проводили в промисловому апараті № 4 цеху метанолу-ректифікату і формаліну ПАТ «Севродонецьке об'єднання Азот» протягом одного виробничого циклу. Усереднені технологічні показники процесу виробництва формаліну на цьому каталізаторі та промисловому каталізаторі СНП представлені в табл. 11.

Установлено, що якість формаліну, отриманого в результаті використання регенованого низькоконцентрованого каталізатора Ag/ПМ-16 за ідентичних умов експлуатації дещо вища, ніж в отриманого на промисловому каталізаторі СНП-37 унаслідок того, що в ньому вміст формальдегіду більший, а метанолу та мурашиної кислоти менший. Усереднені технологічні показники процесу виробництва формаліну на промисловому каталізаторі СНП-37 (№ 6) та регенованому низькоконцентрованому наносрібному каталізаторі Ag/ПМ-16, який відпрацьовував протягом 2,5 виробничих циклів (№ 4), наведені в табл. 11.

Таблиця 11

#### Технологічні показники процесу виробництва формаліну

Термін роботи, міс.	Навантаження за метанолом, дм <sup>3</sup> /г		Температура в контактному апараті, К		Уміст формальдегіду, мас. %		Мольний вихід формальдегіду, %	
	№ 6	№ 4	№ 6	№ 4	№ 6	№ 4	№ 6	№ 4
1	1800	1750	935	928	38,0	38,4	73,5	77,2
2	1700	1750	923	923	37,1	38,4	71,6	76,3
3	1750	1700	923	928	37,0	38,3	70,3	75,2
4	1700	1700	923	923	36,9	38,2	68,0	73,6

Представлені результати свідчать, що якість формаліну, отриманого в результаті використання регенованого низькоконцентрованого каталізатора Ag/ПМ-16 за ідентичних умов експлуатації дещо вища, ніж у отриманого на промисловому каталізаторі СНП-37

унаслідок того, що в ньому вміст формальдегіду більший, а метанолу та мурашиної кислоти менший.

Позитивні результати щодо запропонованої технології регенерації дали підстави за участю НТУ «ХПІ» повторно регенерувати промислову партію відпрацьованого каталізатора Ag/ПМ-16.

Показники процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід на повторно регенованому каталізаторі Ag/ПМ-16 практично не відрізнялися від аналогічних показників первісно регенованого каталізатора Ag/ПМ-16.

Таким чином, за результатами одержаних даних технологію регенерації відпрацьованого каталізатора Ag/ПМ-16, що включає вимивання привнесених сполук натрію, магнію, кальцію і феруму (II) розчином хлоридної кислоти, а також видалення вуглевідкладень і розчинення відпрацьованого окисненого срібла у присутності озону в та дії УЗ-поля в нітратній кислоті було рекомендовано для проведення дослідно-промислових випробувань регенованого зразка відпрацьованого каталізатора Ag/ПМ-16 у реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід. Знайдено, що оптимальною температурою вилучення сполук натрію, магнію, кальцію і феруму (II) хлоридною кислотою є 298 К за тривалості процесу відповідно 25, 55, 45 і 25 хв. Установлено, що уявна енергія активації процесу вилучення всіх домішкових сполук знаходиться в межах від 15 до 22 кДж/моль, що підтверджує зовнішньодифузійний характер його протікання. Виявлено, що видалення домішкових сполук натрію, магнію, кальцію і феруму сприяє збільшенню мольного виходу формальдегіду приблизно на 13 %. Експериментально доведено можливість регенерації відпрацьованих нанесених срібних каталізаторів нітратною кислотою у присутності озону і дії УЗ-поля з подальшим перетворенням утвореного аргентум нітрату в амоніачний комплекс і металічне срібло відновленням вказаного комплексу уротропіном. Це дає можливість здійснити регенерацію за досить низької температури, яка не супроводжується викидами в атмосферу екологічно шкідливих нітроген оксидів. Доведено, що як первісно, так і повторно регенований каталізатор Ag/ПМ-16 відпрацьовував у промислових умовах так само, як і промисловий висококонцентрований, чотири місяці. Протягом усього виробничого циклу якість формаліну не відхилялася від вимог ГОСТ 1625-89. За ідентичних умов експлуатації на регенованих каталізаторах Ag/ПМ-16 можна досягти більш високий вміст формальдегіду у формаліні порівняно з промисловим каталізатором СНП. Установлено, що розроблена безвідходна технологія регенерації відпрацьованих нанесених срібних каталізаторів дозволяє уникнути повної руйнації нанесеного срібного каталізатора для утилізації срібла, зберегти унаслідок цього унікальний носій – пемзу та зменшити забруднення навколишнього середовища. Економічний ефект від упровадження запропонованих технологій приготування та регенерації, розрахований НТУ «ХПІ» спільно з ПАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот», становить 5,58 млн грн/партія.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну проблему створення фізико-хімічних основ і технології низькоконцентрованого нанесеного наносрібного каталізатора з підвищеною активністю, більшою тривалістю експлуатації і використанням алюмосилікатного носія з відходів переробки збіднених фосфоритів України,

а також створення фізико-хімічних основ і технології низькотемпературної регенерації нанесених срібних катализаторів, яка не супроводжується руйнуванням носія і викидами нітрозних газів у навколишнє середовище. Основні висновки роботи такі:

– запропоновано йонно-вільнорадикальний механізм каталітичного окиснення метанолу, у якому відображено участь в утворенні формальдегіду як йонів аргентуму і кисню, так і вільних радикалів: метоксильного, гідроксидного і гідропероксидного, що теж можуть утворюватися на поверхні срібного катализатора;

– експериментально визначено, що в разі проведення окисної конверсії метанолу у формальдегід модифікування срібла іншими металами або оксидами металічних елементів, з метою підвищення його каталітичних показників, не дає позитивних результатів. Покращення експлуатаційних характеристик нанесеного срібного катализатора можна досягти лише за рахунок модифікування носія і технології нанесення на нього срібла.

– мас-спектроскопічним аналізом вітчизняних алюмосилікатних сировинних матеріалів доведено, що найбільш придатним носієм срібного катализатора є відходи переробки збіднених фосфоритів України;

– встановлено, що ефективним способом підвищення показників процесу є модифікування носія просоченням його поверхні алюмосилікатним золь-гелем з атомним співвідношенням  $Si:Al = 7:1$ . Це сприяє не тільки підвищенню мольного виходу формальдегіду, але і зменшенню масової частки нанесеного срібла;

– запропоновано технологію приготування нанесеного срібного катализатора шляхом відновлення амінокомплексу аргентуму гексаметилентетраміном, яка дозволяє одержати покриття алюмосилікатного носія у вигляді «волоснистого» наносрібла;

– на підставі результатів фізико-хімічних досліджень нанесених срібних катализаторів встановлено, що основними причинами погіршення їх показників у процесі довготривалої експлуатації є науглецювання, спотворення параметра кристалічної ґратки у бік її розширення і збільшення мінімальних розмірів зерен срібла;

– запропоновано емпіричні рівняння, щодо визначення  $T_{зап}$  і  $T_{о.е.}$  катализатора Ag/ПМ-16 на основі лише температури плавлення активного компонента;

– визначено кінетичні параметри реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід в інтервалі температур 873 – 923 K за зміною концентрації кисню, метанолу і формальдегіду, а саме: перший порядок реакції за вказаними речовинами і величину енергії активації, яка коливається в межах від 12,2 до 14,6 кДж/моль, що вказує на перебіг цієї реакції в зовнішньодифузійній області;

– на підставі проведених промислових випробовувань розробленого катализатора Ag/ПМ-16 доведено, що одержаний на ньому формалін відповідає вимогам ГОСТ 1625-89 – «Формалін технічний» та відрізняється від промислового катализатора СНП у 2,5 раза меншою масовою часткою нанесеного срібла, практично у стільки ж разів підвищеним терміном експлуатації і більшим мольним виходом формальдегіду;

– знайдено кінетичні залежності накопичення вуглецю, відносної зміни параметра кристалічної ґратки срібла, а також зміни мольного виходу формальдегіду і мінімального розміру зерен срібла в катализаторах Ag/ПМ і СНП від тривалості їх випробувань;

– визначено термодинамічні характеристики і кінетичні параметри процесу вилучення привнесених сполук з відпрацьованого катализатора Ag/ПМ-16 хлоридною кислотою під дією

УЗ-поля. За рівнянням першого порядку обчислено константи швидкостей і енергії активації цього процесу. Установлено, що унаслідок навуглецювання і привнесених сполук катализатор Ag/ПМ утрачає 53 % первісної активності, а за рахунок спотворення кристалічної ґратки срібла і збільшення мінімальних розмірів його зерен – 47 %;

– запропоновано технологію видалення вуглецю і перенесення срібла у присутності нітратної кислоти за температури 343 К в атмосфері озону і дії УЗ-поля впродовж 22 год на одну партію масою  $\approx 61$  кг;

– на підставі розробленої технології двічі регеновано промислову партію відпрацьованого катализатора Ag/ПМ-16 з її подальшими промисловими випробуваннями. Дослідженням фізико-хімічних властивостей регенованих катализаторів встановлено, що вони практично не поступаються за властивостями свіжовиготовленому катализаторові Ag/ПМ-16.

– результати роботи пройшли промислові випробування і були впроваджені або рекомендовані до впровадження на ПАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот»

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бутенко А. Н. Золь-гель композиції поліфункціонального назначення: Монографія / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, А. Н. Бутенко и др. – Х. : Гелиос, 2011. – 240 с.

Здобувачем написаний розділ 3, пов'язаний з технологією модифікації природних носіїв срібла алюмосилікатним золь-гелем.

2. Бутенко А. Н. Модифицированный серебряный катализатор для окислительной конверсии метанола в формальдегид / А. Н. Бутенко, А. С. Савенков // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 11. – С. 1856 – 1860.

Здобувачем виконані експерименти, щодо модифікування поверхні пемзи системою оксидів  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Бутенко А. М. Регенерація срібного катализатора окиснення метанола / М. В. Кряжева, А. Н. Бутенко, А. С. Савенков, О. І. Русинов // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 20 – 22.

Здобувачем узагальнені результати досліджень, щодо регенерації срібного катализатора окиснення метанола у присутності електролітів.

4. Бутенко А. Н. Влияние степени зауглероживания промышленных серебряных катализаторов на кинетические параметры их дезактивации / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. С. Савенков // Интегровані технології та енерго збереження.– 2002. – № 4. – С. 85 – 88.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження щодо визначення ступеня навуглецювання срібного катализатора та проведений аналіз результатів з їх узагальненням.

5. Бутенко А. Н. Исследование кинетики процесса дезактивации высококонцентрированных катализаторов СНП за счет спекания / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, М. В. Кряжева, А. С. Савенков // Интегровані технології та енергозбереження. – 2003. – № 1. – С. 86 – 89.

Здобувачем на основі рентгенографічних та хроматографічних досліджень визначена кількісна характеристика процесу спікання (деактивації) срібла.

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

Здобувачем створена кінетична модель дезактивації срібного каталізатора і на її основі визначені значення константи швидкості та  $E_{\text{акт}}$  цього процесу.

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

Здобувачем експериментально доведено, що підвищення температури і довготривалості процесу випалення коксу з срібного каталізатора негативно впливає на його ефективність.

8. Бутенко А. Н. Исследование влияния меди на свойства катализаторов СНП / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. И. Русинов, А.С. Савенков // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 23 – 26.

Здобувачем експериментально доведена неефективність модифікування срібного контакту міддю.

9. Бутенко А. Н. Исследование каталитических свойств модифицированных кобальтом серебряных катализаторов в процессе окисления метанола в формальдегид / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. И. Русинов // Интегровані технології та енергозбереження. – 2004. – № 1. – С. 89 – 93.

Здобувачем експериментально доведена неефективність модифікування срібного контакту кобальтом з масовою часткою останнього вищою за 0,15 %.

10. Бутенко А. Н. Кинетика окислительного дегидрирования метанола в формальдегид на сереброкобальтовых катализаторах / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. И. Русинов // Вісник НТУ «ХПІ». – 2004. – вып. 29. – С. 162 – 166.

Здобувачем експериментально встановлений характер впливу на процес спікання та науглецювання срібного контакту кобальту з масовою часткою меншою за 0,15 %.

11. Бутенко А. Н. Исследование процесса дезактивации модифицированных катализаторов получения формальдегида / А. С. Савенков, А.Н. Бутенко, С. Э. Отводенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 6. – С. 61-65.

Здобувачем експериментально доведено, що серед модифікаторів срібла таких, як Cu, Ni, Co, Pd лише два останніх дещо уповільнюють процес його спікання.

12. Бутенко А. Н. Дериватографический метод исследования процесса получения серебряного катализатора технологии формальдегида, модифицированного кобальтом / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. И. Русинов // Вестник науки и техники НТУ «ХПІ». – 2005. – № 1. – С. 64 – 70.

Здобувачем запропонована ідея якісної оцінки впливу природи модифікатора на показники конверсії метанолу у формальдегід, в основі якої лежить кореляція між  $\Delta G$  процесу окиснення срібла до  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  киснем і  $\Delta G$  цього ж процесу оксидом модифікатора.

13. Бутенко А. Н. Математическая модель модифицирования серебряных катализаторов технологии формальдегида / С. Э. Отводенко, А. Н. Бутенко, А. С. Савенков,



Н. М. Дмитриев, И. М. Рыщенко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2005. – № 6. – С. 196–198.

Здобувач приймав безпосередню участь у розробці математичної моделі, завдяки якій на основі значень модулів пружності срібла та метала-модифікатора можна визначати величину швидкості дезактивації активного компонента.

14. Бутенко А. Н. Сравнительные термографические и кинетические исследования процесса восстановления каталитических элементов из их соединений в процессе приготовления модифицированных серебряных катализаторов / А. Н. Бутенко, С. Э. Отводенко, А. И. Русинов, А. С. Савенков // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – № 25. – С. 59–68.

Здобувач на основі термографічних та кінетичних досліджень довів, що модифікатор срібла не повинен утворювати з ним твердих розчинів, активувати поглинутий водень і мати високий модуль пружності.

15. Бутенко А. Н. Анализ процесса модифицирования каталитических систем Ag/носитель получения метанола / С. Э. Отводенко, А. Н. Бутенко, А. С. Савенков // Вісник НТУ «ХП». – 2007. – № 9. – С. 162–172.

Здобувачем на основі аналізу математичної моделі модифікування срібного катализатора зроблено висновок, що швидкість його необоротної дезактивації знаходиться у прямій залежності від температури проведення процесу.

16. Бутенко А. М. Окиснення метанола у формальдегід на срібному катализаторі. Особливості перебігу реакції / А. М. Бутенко, В. І. Тошинський, Г. К. Андреев, О. І. Русинов // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 5. – С. 7–12.

Здобувачем обґрунтована ідея, що конверсію метанола у формальдегід слід розглядати як результат перебігу реакцій окисного, а потім простого дегідрування метанола.

17. Бутенко А. М. Сутність механізму окисної конверсії метанола у формальдегід на Ag/пемза катализаторі / А. М. Бутенко, Г. К. Андреев, О. І. Русинов // Труды Одесского политехнического университета. – 2009 – № 32. – С. 215–221.

Здобувачем висунуто ідею, щодо поєднання йонної та вільнорадикальної концепції окиснення метанола в формальдегід.

18. Бутенко А. М. Модифікатори і носії срібного катализатора синтезу метанола / А. М. Бутенко, Г. Д. Семченко, О. І. Русинов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С. 100–104.

Здобувачем запропоновано ідею, що модифікуюча дія оксидів металів на срібний катализатор залежить від значення ступеня йонності зв'язку метал – кисень в оксиді.

19. Бутенко А. М. Вплив поверхні носія на показники окисної конверсії метанола у формальдегід на нанесеному срібному катализаторі / А. М. Бутенко, О. І. Русинов // Тези доповідей Міжнар. наук.-техн. конфер. (27 – 28 травня 2010 р.) «Сучасні проблеми нано-, енерго-, та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» Харків : НТУ «ХП». – 2010. – С. 113–116.

Здобувачем експериментально доведено, що модифікування поверхні носіїв срібла алюмосилікатним золь-гелем є найбільш ефективним у разі атомного співвідношення в останньому Si : Al, яке дорівнює 7 : 1.

20. Бутенко А. М. Процес окисної конверсії метанолу у формальдегід. Кінетичні параметри / А. М. Бутенко // Хімічна промисловість України. – 2010. – №2. – С. 16 – 19.

Здобувачем встановлено, що реакція окисної конверсії метанолу у метаналь є реакцією першого порядку за киснем.

21. Бутенко А. М. Дослідження Ag/пемза каталізаторів в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід / А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. О. Кіріллова, О. І. Русинов // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – №2. – с. 90 – 93.

Здобувачем обґрунтовано послідовний механізм окиснення метанолу у метаналь на срібному каталізаторі, визначена уявна  $E_{\text{акт}}$  у дифузійній області.

22. Бутенко А. Н. Золь-гель процесс при разработке алюмосиликатного носителя серебряного катализатора / А. Н. Бутенко, Г. Д. Семченко, А. И. Русинов, Ю. И. Рябков // Огнеупоры и техническая керамика. – № 1. – 2011. – С. 20 – 30.

Здобувачем експериментально доведено, що попереднє модифікування носія срібла алюмосиликатним золь-гелем сприяє подовженню терміну експлуатації срібного каталізатора.

23. Бутенко А. М. Визначення кінетичних параметрів процесу термічної регенерації нанесеного срібного каталізатора / А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, А. С. Савенков, О. І. Русинов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 3. – С. 4 – 7.

Здобувачем визначений порядок реакції термічної регенерації каталізатора Ag/ПМ-16 та його кінетичні параметри, а також розраховані її термодинамічні характеристики.

24. Бутенко А. М. Кількісні характеристики процесу науглецювання Ag/пемза каталізатора в окисній конверсії метанолу у формальдегід / А. М. Бутенко, Н. О. Кіріллова, О. Я. Лобойко, О. І. Русинов // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – № 27. – С. 158 – 163.

Здобувачем запропоновано рівняння, яке дає змогу визначити масову частку вуглевідкладень на низькоконцентрованому наносрібному каталізаторі Ag/ПМ-16 в залежності від терміну і температури експлуатації.

25. Бутенко А. М. Окисна конверсія метанолу у формальдегід. Дослідження відкладення вуглецю на Ag/пемза каталізаторі / А. М. Бутенко, Н. О. Кіріллова, О. Я. Лобойко, О. В. Роменський // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 3. – С. 17 – 20.

Здобувачем узагальнені результати досліджень, щодо процесу відкладення вуглецю на каталізаторі Ag/ПМ в залежності від тривалості його роботи у температурному інтервалі 893 – 923 К.

26. Пат. 37391 Україна, МПК В01J37/02 Спосіб приготування срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід / Бутенко А. М., Русинов О. І., Семченко Г. Д., Лобойко О. Я. ; замовник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 2008102307; заявл. 28.10.2007 ; опубл. 15.03.2008, Бюл. № 2.

Здобувачем запропонована ідея і експериментально обґрунтована формула винаходу.

27. Пат. 38826 Україна, МПК В01J37/02 Склад модифікованого каталізатора / Бутенко А. М., Отводенко С. Е., Семченко Г. Д., Лобойко О. Я. ; замовник та

патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».  
– № u 2009084312; заявл. 18.11.2008 ; опубл. 18.05.2009, Бюл. № 8.

Здобувачем запропонована ідея і експериментально обґрунтована формула винаходу.

28. Пат. 52784 Україна, МПК В01J37/02 Спосіб приготування волоснистого срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід / Бутенко А. М., Русинів О. І., Резніченко В. В., Лобойко О. Я. ; замовник та патентовласник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 2010689112; заявл. 21.04.2010 ; опубл. 06.11.2010, Бюл. № 23.

Здобувачем запропонована ідея і експериментально обґрунтована формула винаходу.

## АНОТАЦІЇ

**Бутенко А. М. Фізико-хімічні основи і технології приготування та регенерації наносрібних каталізаторів одержання формальдегіду. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2012 р.

Дисертаційна робота присвячена створенню фізико-хімічних основ і технологій одержання і регенерації нанесених низькоконцентрованих наносрібних каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід.

Установлено, що за мольного співвідношення кисень : метанол  $\beta = 0,33$  і температури конверсії 923 К на один моль утвореного формальдегіду припадає практично 1/3 моль водню, що експериментально доводить існування на поверхні срібного каталізатора активних центрів складу  $Ag_2O_2$ . Запропоновано об'єднану йонно-вільнорадикальну концепцію утворення формальдегіду. Найефективнішим способом підвищення показників процесу технології приготування каталізаторів є модифікування носія алюмосилікатним золь-гелем з атомним співвідношенням Si : Al = 7 : 1, а для отримання наносрібла необхідно відновлювати його сполуки уротропіном. Це сприяє підвищенню мольного виходу формальдегіда на 4,5 %, зниженню масової частки срібла у 2,5 раза і збільшенню тривалості експлуатації також у 2,5 раза порівняно з відомим каталізатором. Погіршенню показників процесу в разі експлуатації каталізатора сприяє його закоксування і накопичення домішок (53,0 %), а також – спотворення кристалічної ґратки срібла і збільшення мінімальних розмірів його зерен (47 %). Досліджено кінетику процесу як у кінетичній, так і в зовнішньодифузійній областях. Розроблено технологію регенерації відпрацьованих каталізаторів, сутність якої полягає в одночасному видаленні сполук карбону і перенанесенні срібла у присутності розчину нітратної кислоти в атмосфері озону та дії УЗ-поля і УФ-випромінювання (на виході з реактора).

**Ключові слова:** каталітичні процеси, регенерація, каталіз, кінетика, модифікування, метанол, формальдегід, наносрібло, каталізатор, дезактивація.

**Бутенко А.Н. Физико-химические основы и технологии приготовления и регенерации наносеребряных катализаторов получения формальдегида. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2012 г.

Диссертационная работа посвящена созданию физико-химических основ и технологий получения и регенерации нанесенных низкоконцентрированных наносеребряных катализаторов окислительной конверсии метанола в формальдегид.

Установлено, что при мольном соотношении кислород : метанол  $\beta = 0,33$  и температуре конверсии 923 К на один моль образующегося формальдегида приходится практически 1/3 моль водорода, что свидетельствует об образовании на поверхности серебряного катализатора активных центров состава  $Ag_2O_2$ . Это происходит вследствие способности серебра, в отличие от остальных металлов, превращать хемосорбированный на его поверхности кислород в атомарный, который обладает чрезвычайно высокой химической активностью.  $Ag_2O_2$  вследствие взаимодействия с молекулами метанола превращаются вначале в  $Ag_2O$ , далее в  $AgH$  и наконец в  $Ag$ , после чего цикл повторяется. В связи с тем, что наряду с ионной концепцией окислительной конверсии метанола в формальдегид существует и свободнорадикальная, то представлен объединенный ионно-свободнорадикальный механизм образования формальдегида из метанола, так как свободные радикалы состава  $HO_2\cdot$ ,  $\cdot CH_2OH$ ,  $\cdot OH$  и др., наличие которых доказано сочетанием методов ЯМР, ЭПР, а также масс-спектрологии, и ионы кислорода и серебра образуются на одной и той же поверхности металлического серебра. Отличительная особенность механизма, состоящего из двух частей, заключается в том, что в начале возникают кислородсодержащие активные центры серебра, а затем с их участием образуются свободные радикалы. Последние затем диффундируют в объем реакционной среды и образуют формальдегид.

В связи с отсутствием данных относительно оптимального мольного соотношения кислород : метанол  $\beta$ , определяющего температуру в зоне реакции, проведены исследования зависимости мольного выхода  $CH_2O$  от значения  $\beta$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное значение  $\beta = 0,33$ , а температура конверсии  $T = 923$  К.

На основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных показана неэффективность активирования серебра другими металлами или их оксидами, т. к. ни один из них не способствует дополнительному переводу адсорбированного на серебре кислорода в атомарный для последующего превращения его в  $Ag_2O_2$ . В связи с этим улучшение эксплуатационных характеристик нанесенных серебряных катализаторов возможно лишь в результате модифицирования носителей. На основе исследований отечественных алюмосиликатсодержащих сырьевых ресурсов установлено, что наиболее подходящим носителем серебряного катализатора являются отходы переработки обедненных фосфоритов Украины, как с точки зрения их кислотно-основных свойств поверхности, так и физико-механических характеристик.

Установлено, что наиболее эффективным способом повышения показателей процесса является модифицирование носителя золь-гелем, образующимся при гидролизе смеси спиртовых растворов  $Si(OC_2H_5)_4$  и  $Al(NO_3)_3$  водным раствором  $(NH_4)_2CO_3$ , взятых в перерасчете на атомное соотношение  $Si : Al = 7 : 1$ . Разработанная методика

модифицирования носителя, с одной стороны, дает возможность улучшить также его структурные характеристики, а именно уменьшить общую пористость и увеличить эффективный радиус пор. С другой стороны, увеличение силикатного модуля в модифицирующем золь-геле приводит к стабилизации окисленного состояния серебра, т. е. замедляет его агрегацию в процессе длительной эксплуатации и ускоряет десорбцию формальдегида с поверхности катализатора, благодаря увеличению числа сильных брэнстедовских кислотных центров. Это благоприятно сказывается на замедлении процесса зауглероживания Ag/ПМ-16 катализатора.

Для получения наноразмерной структуры предложено наносить серебро из его аминоккомплекса путем восстановления последнего уротропином. Это дает возможность повысить не только мольный выход формальдегида, но и снизить массовую долю нанесенного серебра с 40 до 16 %, а продолжительность эксплуатации увеличить с 4 месяцев до 10, что подтверждено промышленными испытаниями.

На основе системных физико-химических исследований установлено, что ухудшению показателей процесса окислительной конверсии метанола в формальдегид способствует, с одной стороны, науглероживание и накопление соединений натрия, магния, железа и кальция (53 %), а с другой, искривление кристаллической решётки серебра в сторону ее расширения и увеличение минимальных размеров его зёрен (47 %).

Проведены системные исследования кинетики процесса окислительной конверсии метанола в формальдегид как в кинетической, так и во внешнедиффузионной областях. Энергия активации, рассчитанная по температуре воспламенения катализатора, составляет 89,3 – 91,2 кДж/моль, а в области оптимальной температуры конверсии (893 – 923 К), составляет – 12,5 – 14,6 кДж/моль. Это объясняется тем, что при температурах, близких к температуре зажигания катализатора, протекает лишь процесс окислительного дегидрирования метанола, а при оптимальной температуре конверсии имеет место как процесс окислительного, так и простого дегидрирования метанола.

На основе полученных результатов разработана технология регенерации отработанных катализаторов, сущность которой состоит в одновременном удалении углеродистых соединений и перенесении серебра в присутствии азотной кислоты в атмосфере озона и действии УЗ-поля с последующим восстановлением соединений серебра уротропином.

По результатам исследований разработаны технологические схемы приготовления и регенерации нанесенных низкоконцентрированных наносеребряных катализаторов.

**Ключевые слова:** каталитические процессы, регенерация, катализ, кинетика, модифицирование, метанол, формальдегид, наносеребро, катализатор, дезактивация.

**Butenko A.N. Physicochemical fundamentals and technologies of production and regeneration of nanosilver catalysts of methanol production. – Manuscript.**

A thesis for the degree of doctor of technical sciences, specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2012.

The thesis is dedicated to the creation of physicochemical fundamentals and technology of production and regeneration of deposited low concentrated nano-silver catalysts of oxidizing methanol conversion to formaldehyde.

It is established that one mole of formaldehyde corresponds to almost one third mole of generated hydrogen when the molar ratio  $\beta = 0,33$  and a temperature is 923 K. It leads to the conclusion on the formation of active centers  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  on the surface the silver catalyst. A combined free radical concept of formaldehyde formation was proposed. The most effective way to increase the performance of the process is a carrier modification, made by alum-silicate sol-gel with mole ratio  $\text{Si} : \text{Al} = 7 : 1$ . It also was proposed to reduce silver compounds by hexamine to obtain nanoscale. All of this give a possibility to increase the molar yield of formaldehyde on 4,5 %, give a possibility to have lifetime 2,5 times longer than the well known catalyst has and the mass fraction of deposited silver 2,5 times less than it used to be. Carburizing process, gaining admixtures (53 %), bending of the crystal lattice of silver and increasing size of its grains (47 %) favour decreasing of the performance of the main process. Kinetics of the reaction carried out both in the kinetic and in external diffusion areas was explored. The technology of regeneration of spent catalysts was developed. It consists of simultaneous removal of carbon compounds and of silver deposition in the presence of nitric acid in an atmosphere of ozone and ultrasound field.

**Key words:** catalytic processes, regeneration, catalysis, kinetics, modification, methanol, formaldehyde, nanosilver, catalyst, deactivation.

удалении углеродистых соединений и перенесении серебра в присутствии азотной кислоты в атмосфере озона и действии УЗ-поля с последующим восстановлением соединений серебра уротропином.

По результатам исследований разработаны технологические схемы приготовления и регенерации нанесенных низкоконцентрированных наносеребряных катализаторов.

**Ключевые слова:** каталитические процессы, регенерация, катализ, кинетика, модифицирование, метанол, формальдегид, наносеребро, катализатор, дезактивация.

**Butenko A.N. Physicochemical fundamentals and technologies of production and regeneration of nanosilver catalysts of methanol production. – Manuscript.**

A thesis for the degree of doctor of technical sciences, specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2012.

The thesis is dedicated to the creation of physicochemical fundamentals and technology of production and regeneration of deposited low concentrated nano-silver catalysts of oxidizing methanol conversion to formaldehyde.

It is established that one mole of formaldehyde corresponds to almost one third mole of generated hydrogen when the molar ratio  $\beta = 0,33$  and a temperature is 923 K. It leads to the conclusion on the formation of active centers  $Ag_2O_2$  on the surface the silver catalyst. A combined free radical concept of formaldehyde formation was proposed. The most effective way to increase the performance of the process is a carrier modification, made by alum-silicate sol-gel with mole ratio Si : Al = 7 : 1. It also was proposed to reduce silver compounds by hexamine to obtain nanoscale. All of this give a possibility to increase the molar yield of formaldehyde on 4,5 %, give a possibility to have lifetime 2,5 times longer than the well known catalyst has and the mass fraction of deposited silver 2,5 times less than it used to be. Carburizing process, gaining admixtures (53 %), bending of the crystal lattice of silver and increasing size of its grains (47 %) favour decreasing of the performance of the main process. Kinetics of the reaction carried out both in the kinetic and in external diffusion areas was explored. The technology of regeneration of spent catalysts was developed. It consists of simultaneous removal of carbon compounds and of silver deposition in the presence of nitric acid in an atmosphere of ozone and ultrasound field.

**Key words:** catalytic processes, regeneration, catalysis, kinetics, modification, methanol, formaldehyde, nanosilver, catalyst, deactivation.

