

УДК 541.128.35

Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И., Савенков А.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Проблема подбора катализаторов является весьма актуальной, но в то же время и достаточно сложной задачей современной химической технологии. Не является исключением из этих правил и процесс окислительной конверсии метанола в формальдегид. В промышленности для его осуществления используют различные катализаторы. Ведущие фирмы в этой отрасли, например, BASF, применяют кристаллическое электролитическое серебро. В странах СНГ, в большинстве случаев, технология получения формальдегида осуществляется с использованием нанесенных серебряных катализаторов [1], причем, на одних производствах предпочтение отдают катализатору “серебро на пемзе” (СНП), на других – “серебро на модифицированном синтетическом алюмосиликате” (МАС). Не смотря на то, что физико-химические характеристики указанных носителей существенно разнятся, особенно в части удельной поверхности, пористости и насыпной плотности, мольный выход формальдегида на трегерных серебряных катализаторах, приготовленных на основе обоих видов носителей, практически одинаков. В Украине получение метанола осуществляют на катализаторах типа СНП с массовой долей нанесенного серебра 35 - 40 %. Однако, как свидетельствуют литературные данные [2], катализатор СНП имеет сравнительно невысокий срок эксплуатации, равный четырем месяцам, после чего требуется его замена на свежеприготовленный катализатор. Это связано с довольно значительным, в зависимости от условий работы реактора, снижением (на 7 ÷ 9 %) мольного выхода формальдегида. Одновременно ухудшается и качество товарного формалина за счет увеличения содержания в нем муравьиной кислоты, а в отходящих газах – моно- и диоксида углерода, являющихся продуктами неселективного окисления метанола. В табл. 1 приведены показатели процесса окислительной конверсии метанола на проработавшем в течение четырех месяцев в промышленных условиях катализаторе СНП и на свежеприготовленном.

Таблица 1 – Технологические показатели процесса на отработанном (1) и свежеприготовленном (2) катализаторах СНП (массовая доля серебра – 40 %, соотношение $O_2 : CH_3OH - 0,38$, нагрузка по метанолу – 100 г/(см²·ч), T = 923 K)

№ образца	Мольный выход формальдегида в расчете на пропущенный метанол, %	Содержание в отходящих газах, %			Содержание кислот в пересчете на муравьиную, %
		CO ₂	CO	H ₂	
1	69,3	3,79	1,30	14,0	0,019
2	76,0	3,34	0,40	17,9	0,014

Снижение мольного выхода формальдегида (табл. 1) объясняют тем [1], что в процессе эксплуатации происходит как обратимая, так и необратимая дезактивация серебряного катализатора. Причину обратимой дезактивации авторы [3,4,5] связывают с зауглероживанием поверхности катализатора, в результате чего часть серебра исключается из окислительной конверсии метанола в формальдегид. Необратимая дезактивация катализатора СНП, по мнению тех же авторов, связана с рекристаллизацией серебра. Поэтому, судя по имеющимся источникам [6], не прекращаются попытки модифицировать катализаторы СНП различными добавками. В связи с этим, авторами настоящего сообщения были проведены исследования по модифицированию катализаторов СНП

кобальтом. Выбор кобальта в качестве модификатора не является случайным. В литературе [7] имеются сведения о том, что модифицирование серебра, например, никелем, также являющимся представителем семейства железа, в пределах от 0,15 до 0,2 %, резко снижает необратимую дезактивацию, то есть, уменьшает скорость спекания серебра. Сравнение физических свойств никеля и кобальта показывает, что они имеют примерно одинаковые значения модуля упругости (22000 и 21550 кг/мм², соответственно), которые в два раза больше модуля упругости серебра. Поэтому, есть основания считать, что именно величина модуля упругости модификатора оказывает определяющее влияние на скорость необратимой дезактивации серебра.

Эксперименты по выявлению модифицирующего действия кобальта проводили как с образцами катализаторов с массовой долей серебра 40 %, так и с образцами модифицированных катализаторов СМП, в которых массовая доля металлов также составляла 40 %, из них на долю кобальта приходилось 0,1; 0,15; 0,20 и 0,25 %, остальное – серебро. Каталитические свойства приготовленных контактов исследовали на стендовой установке проточного типа с использованием кварцевого реактора при нагрузке по метанолу 100 г/(см²·ч), соотношении O₂ : CH₃OH – 0,38 и температуре 923 К.

Первые 50 часов остаточную активность контактов изучали на стендовой установке проточного типа, остальные 2880 – в промышленных условиях.

Рентгенофазовый анализ контактов проводили на дифрактометре ДРОН – 3, количественный состав находили с помощью масс-спектрометра ЭМАЛ – 2, удельную поверхность определяли методом БЭТ. Результаты приведены в таблицах 2 – 4 и на рисунках 1 – 2.

Представленные данные (табл. 2) указывают на то, что при малых концентрациях кобальта (массовая доля – 0,1 ÷ 0,15 %) мольный выход формальдегида остается практически таким же, как и на чисто серебряном катализаторе. При этом дальнейшее повышение концентрации кобальта ухудшает технологические параметры работы высококонцентрированного катализатора СМП.

Таблица 2 – Мольный выход формальдегида в зависимости от времени работы катализаторов СМП, модифицированных кобальтом

Продолжительность работы, час	Массовая доля кобальта в катализаторе, %				
	0	0,10	0,15	0,20	0,25
	Мольный выход формальдегида, %				
2	75,90	75,88	75,70	75,00	74,80
25	75,70	75,65	74,80	74,00	73,80
50	75,52	75,20	74,00	72,90	71,20
500	69,00	68,80	68,00	67,00	66,00
2930	66,60	66,40	66,00	65,00	63,80

Меньший мольный выход формальдегида на сереброкобальтовых катализаторах, массовая доля кобальта в которых более 0,15 %, очевидно связан с большей концентрацией карбонила кобальта Co₄(CO)₈, возможность образования которого нельзя полностью исключить в условиях проведения процесса, способного отравлять активные центры серебра. И все же, сравнение химических свойств кобальта, никеля и железа показывает, что из карбониллов перечисленных металлов именно карбонил кобальта наименее термически устойчив. Поэтому, согласно [2] он должен наименее отравлять катализатор СМП, что и подтверждается при сравнительно небольших концентрациях кобальта, находящихся в пределах 0,1 ÷ 0,15 %.

Присутствие кобальта в серебре во всем интервале исследуемых концентраций (ω (Co) = 0,1 ÷ 0,25 %) способствует замедлению процесса спекания серебра, о чем могут свидетельствовать меньшие значения минимальных размеров блоков серебра в мо-

дифицированных катализаторах по сравнению с чисто серебряным катализатором (рис.1). То есть рекристаллизация чистого серебра протекает с большей скоростью, чем для катализатора Ag-Co.

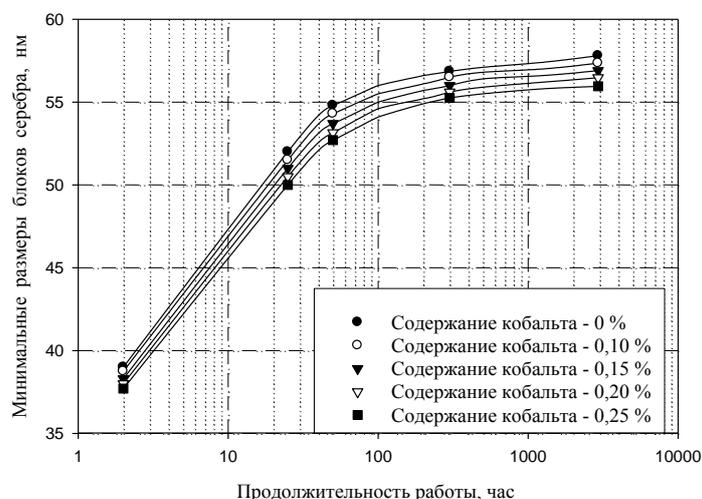


Рисунок 1 – Зависимость изменения минимальных размеров блоков серебра от времени работы катализаторов СНП, модифицированных кобальтом

Это можно объяснить слишком значительным, как уже указывалось ранее, различием в модулях упругости серебра и кобальта.

Результаты масс-спектрометрического анализа указывают на то, что наблюдается и снижение зауглероживаемости катализаторов, модифицированных кобальтом (табл. 3).

Таблица 3 – Изменение массовой доли углеродистых отложений в зависимости от времени работы катализаторов СНП, модифицированных кобальтом

Продолжительность работы, час	Массовая доля кобальта в катализаторе, %				
	0	0,10	0,15	0,20	0,25
	Массовая доля углеродистых отложений, %				
2	0,028	0,020	0,017	0,015	0,014
25	0,190	0,160	0,110	0,050	0,049
50	0,320	0,270	0,190	0,130	0,100
500	2,500	2,150	1,800	1,600	1,200
2930	5,000	4,870	4,700	4,550	4,320

Причина этого явления, очевидно, состоит в том, что кобальт, в отличие от никеля, даже при высокой температуре, хотя и в незначительных количествах, но все же адсорбирует водород [7], способный восстанавливать формальдегид, не десорбирующийся с поверхности катализатора, до метанола, так как именно происходящие затем процессы поликонденсации и циклизации CH_2O и способствуют появлению углеродистых отложений.

Рентгенографические исследования образцов катализаторов СНП, модифицированных кобальтом, показывают, что в процессе эксплуатации имеет место деформация кристаллической решетки в сторону ее расширения (табл. 4), особенно – при массовой доли $\text{Co} \geq 0,15 \%$.

Таблица 4 – Относительное изменение параметра кристаллической решетки серебра за время работы катализаторов СМП, модифицированных кобальтом

Продолжительность работы, час	Массовая доля кобальта в катализаторе, %				
	0	0,10	0,15	0,20	0,25
	Относительное изменение параметра кристаллической решетки, $\Delta a/a \cdot 10^4$				
2	-0,70	-0,67	-0,60	-0,58	-0,50
25	-0,56	-0,48	-0,41	-0,32	-0,20
50	-0,48	-0,30	-0,20	-0,07	0,05
500	0,95	1,10	1,18	1,27	1,38
2930	2,05	2,18	2,30	2,41	2,52

В соответствии с воззрениями авторов [7, 8, 9, 10], это явление способствует замедлению переноса электронов с поверхности катализатора на атомы адсорбированного кислорода и препятствует формированию ионов O^- и O^{2-} , отвечающих за селективное окисление метанола, что негативно влияет на выход формальдегида в процессе длительной эксплуатации катализатора.

Данные по измерению удельной поверхности приведены на рис. 2.

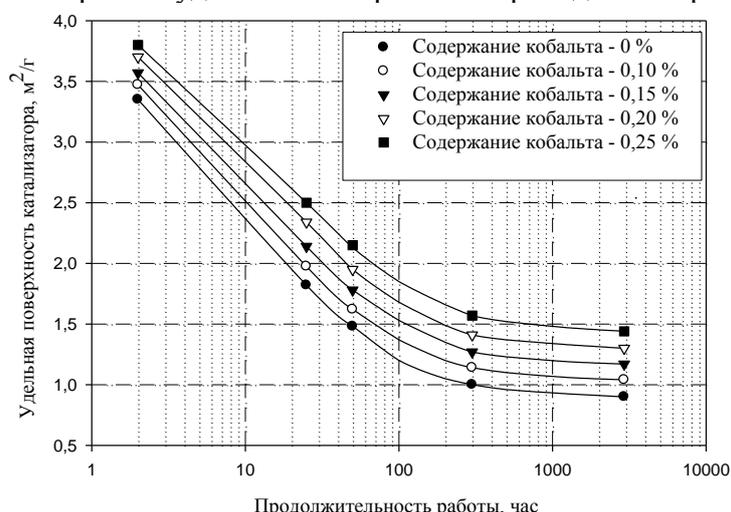


Рисунок 2 – Изменение удельной поверхности катализаторов СМП, модифицированных кобальтом за время их работы

Из их анализа (рис. 2) следует, что увеличение длительности работы как немодифицированных катализаторов СМП, так и модифицированных кобальтом, способствует снижению их удельной поверхности. Хотя в последнем случае снижение удельной поверхности не так значительно, но, все же, довольно заметно. Это дает основания отнести процесс окислительной конверсии метанола в формальдегид (как на чисто серебряных, так и на модифицированных кобальтом катализаторах) к структурноопределяющим процессам.

И так, изучение каталитических свойств высококонцентрированных катализаторов СМП, модифицированных кобальтом, показывает, что при массовой доли кобальта в катализаторе, равной $0,1 \div 0,15\%$, мольный выход формальдегида на них существенно не отличается от выхода на чисто серебряном катализаторе. При этом спекаемость и зауглероживаемость модифицированных катализаторов, то есть их обратимая и необратимая дезактивация, – меньше. Поэтому, можно считать, что использование кобальта как модификатора серебряных катализаторов в указанных выше концентрациях является весьма перспективным.

Литература

1. Спосіб приготування катализатора для окислення метанолу у формальдегід: Пат. 25655А Україна, МПК⁶ В01J37/02, 23/50. / Бутенко А.М., Савенков А.С. та ін. (Україна) - № 96051773; Заявл. 05. 05. 96; Опубл. 30. 10. 98. – 8 с.
2. Огородников С. К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 279 с.
3. Бутенко А.Н., Савенков А.С., Отводенко С.Э., Кряжева М.В. Кинетические исследования процесса дезактивации серебряных катализаторов. // Вісник національного технічного університету "ХПІ": Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2002. – № 2. – том 2. – С. 121-125.
4. Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Савенков А.С. Исследование кинетики процесса дезактивации высококонцентрированных катализаторов СНП за счет спекания // Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ "ХПІ", – 2003. – № 1. – С. 86-89.
5. Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Савенков А.С. Математическая модель дезактивации серебряных катализаторов окислительной конверсии метанола в формальдегид. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ": Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2001, № 23. – С. 32-35.
6. Пестряков А.Н., Давыдов А.А. Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-зондов (СО, NO), XII. Влияние модифицирующих добавок оксидов циркония и цезия на состояние нанесенной меди. // Кинетика и катализ. – М., 1996. Т. 37, № 6. – С. 923-925.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 37. – 836 с.
8. Корнилов И.И., Матвеева Н.М. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. – М.: Наука, 1966. – 351 с.
9. Бутенко А.Н. Савенков А.С. Серебряные катализаторы окислительной конверсии метанола в метаналь. // ЖПХ, 2000. – с. 1856-1860.
10. Бутенко А.Н., Савенков А.С., Отводенко С.Э., Кряжева М.В. Влияние степени зауглероживания промышленных серебряных катализаторов на кинетические параметры их дезактивации. // Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ "ХПІ", – 2002. – № 4. – С. 85-89.

УДК 541.128.35

Бутенко А.М., Отводенко С.Е., Русінов А.І., Савенков А.С.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ КОБАЛЬТОМ СРІБНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ В ФОРМАЛЬДЕГІД

Методами рентгеноструктурного, маспектрометричного та хроматографічного аналізу вивчені фізико-хімічні властивості трегерних катализаторів СНП, модифікованих кобальтом. Встановлено, що присутність кобальту підвищує стійкість срібних контактів до спікання та знижує їх завуглецювання. При масовій долі кобальту в сріблі 0,1 ÷ 0,15 % вихід цільового продукту – формальдегіду практично такий же, як і у промислового катализатора СНП.