

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

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНАЛЯ  
НА КАТАЛИЗАТОРАХ «СЕРЕБРО НА ПЕМЗЕ», МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
МЕДЬЮ**

Изменение активности трегерных катализаторов в процессе их эксплуатации играет исключительно важную и, как правило, отрицательную роль в подавляющем большинстве каталитических процессов. Без прогнозирования возможной степени дезактивации катализаторов в ходе проведения процесса и учета ее закономерностей картина механизма реакции не может быть полной. Нами проведено комплексное изучение физико-химических характеристик модифицированных медью катализаторов СНП ("серебро на пемзе"). При этом в чисто серебряных трегерных катализаторах массовая доля серебра составляла 40 %, в модифицированных медью массовая доля последней варьировалась – 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 %, соответственно (остальное – серебро). Определение кинетических параметров в лабораторных и промышленных условиях проводили в идентичных условиях при 963 - 983 К:

- нагрузка по метанолу – 1000 кг/м<sup>2</sup>·час;
- исходная масса катализатора – 0,1 кг;
- температура конверсии – 923 К;
- массовая доля воды в метаноле – 10 %;
- мольное соотношение O<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 0,38;

В литературе [1,2] имеются противоречивые сведения относительно модифицирующего действия меди на серебро. Поэтому, представляет определенный интерес изучение влияния присутствия в серебре меди на скорость как обратимой (за счет зауглероживания), так и необратимой (за счет спекания) дезактивации. Непосредственным же отражением механизма описанных выше процессов являются их кинетические особенности, для описания которых была выбрана модель "разделимой кинетики" [3], когда скорость процесса выражается в виде произведения функции начальной скорости в отсутствие дезактивации и функции, характеризующей изменение активности катализаторов за счет дезактивации. Поскольку эта модель справедлива для многих гетерогеннокаталитических процессов, то авторами она была принята для описания кинетических закономерностей, имеющих место и при работе катализаторов СНП, модифицированных медью в процессе получения формальдегида окислительной конверсией метанола. Модель предусматривает, что дезактивация при протекании гетерогеннокаталитических процессов, в том числе и изучаемого, затрагивает часть массы катализатора, последовательно выводя из строя активные центры и тем самым снижая скорость целевой реакции [4].

Для определения массы серебряномедных трегерных катализаторов, подвергшейся дезактивации, использовали зависимость [5]:

$$m_a = m_u \cdot \exp(-\tau / t), \quad (1)$$

где  $m_a$  – потеря массы катализатора, кг;  $m_u$  – исходная масса катализатора, кг;  $\tau$  – продолжительность работы катализатора, ч;  $t$  – величина, обратно пропорциональная начальной скорости;  $V_0$  – скорость процесса на свежеприготовленном катализаторе, кмоль/кг·час;  $S$  – постоянная, возможно зависящая от температуры.

Потерю массы от дезактивации (за счет зауглероживания и спекания) определяют:

$$m_3 = nm_u, \quad (2)$$

где  $m_3$  – масса дезактивированной части катализатора (за счет зауглероживания), кг;  $n$  – процент дезактивации за счет зауглероживания катализатора за каждый промежуток времени его работы;

$$m_c = pm_m, \quad (3)$$

где  $m_c$  – масса дезактивированной части катализатора (за счет спекания), кг;  $p$  – процент дезактивации за счет спекания катализатора за каждый промежуток времени его работы;  $m_m$  – масса металлической части катализатора (Ag + Cu), кг.

Расчетные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1 – Дезактивация катализаторов СНП, модифицированных медью (от зауглероживания и спекания) в зависимости от продолжительности их работы

| $\tau$ , час | Массовая доля меди в серебре, %  |                   |                   |                   |                  |
|--------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
|              | 0  | 0,15              | 0,20              | 0,25              | 0,30             |
|              | Суммарная дезактивированная часть катализатора (зауглероживание / спекание), % |                   |                   |                   |                  |
| 2            | 0,015(0,015/0)   | 0,017(0,017/0)    | 0,020(0,020/0)    | 0,025(0,025/0)    | 0,030(0,030/0)   |
| 25           | 0,856(0,05/0,806)  | 0,86(0,07/0,79)   | 0,89(0,12/0,77)   | 0,95(0,19/0,76)   | 0,98(0,23/0,75)  |
| 50           | 1,73(0,12/1,61)  | 1,79(0,23/1,56)   | 1,92(0,36/1,53)   | 1,98(0,47/1,51)   | 2,13(0,65/1,48)  |
| 2930         | 16,68(4,91/11,77)  | 16,83(5,15/11,68) | 17,27(5,91/11,36) | 17,33(6,36/10,96) | 17,46(8,96/8,50) |

Анализируя полученные результаты по дезактивации катализаторов СНП, модифицированных медью, можно прийти к выводу, что присутствие меди в нанесенных серебряных катализаторах способствует уменьшению их дезактивации за счет спекания и увеличению за счет зауглероживания.

Скорость суммарного процесса дезактивации исследуемых образцов катализаторов рассчитывали по формуле [5]:

$$dC/d\tau = V = V_0 e^{-t\tau}, \quad (4)$$

которая после преобразования имеет вид:

$$V = V_0 \frac{m_a}{m_u}, \quad (5)$$

где  $\tau$  – продолжительность работы катализатора СНП, час;  $V$  – скорость дезактивации модифицированного катализатора СНП за счет зауглероживания и спекания,

кМоль/кг·час;  $V_0$  – скорость дезактивации в начальный момент каждого временного интервала, кМоль/кг·час;

Константы скорости по процессам зауглероживания и спекания рассчитывали по следующим зависимостям:

$$V_3 = - (dC_C / d\tau) = - K_1 \cdot C_C^n \cdot C_{O_2}^m, \quad (6)$$

$$V_{СПС} = - (dC_{Ag} / d\tau) = - K_2 \cdot C_{Ag}^{n_1} \cdot C_{O_2}^{m_1}, \quad (7)$$

где  $K_1, K_2$  – константы скорости по процессам зауглероживания и спекания, час<sup>-1</sup>;  $C_C$  – концентрация углерода, д.е.;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода, д.е.;  $n$  – порядок реакции (6) по углероду;  $m$  – порядок реакции (6) по кислороду;  $C_{Ag}$  – концентрация серебра, д.е.;  $n_1$  – порядок реакции (7) по серебру;  $m_1$  – порядок реакции (7) по кислороду;

Энергию активации процессов дезактивации определяли по известному уравнению Аррениуса. Результаты кинетических расчетов представлены в табл. 2 – 3.

Таблица 2 – Кинетические параметры дезактивации катализаторов СНП, модифицированных медью, за 2880 час работы (от зауглероживания и спекания)

| Кинетические параметры                     | Массовая доля меди в серебре, % |              |              |              |             |
|--|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
|  | 0                               | 0,15         | 0,20         | 0,25         | 0,30        |
| Константа скорости $K$ , час <sup>-1</sup> | 0,537/0,736                     | 0,538/0,735  | 0,543/0,735  | 0,547/0,734  | 0,550/0,729 |
| Энергия активации, кДж/моль                | 64,77/177,00                    | 64,75/177,07 | 64,71/177,09 | 64,65/177,12 | 63,6/177,27 |

Расчетные данные (табл. 2) показывают, что в катализаторах СНП, модифицированных медью, процесс дезактивации протекает несколько активнее по сравнению с чисто серебряным катализатором. Некоторое уменьшение энергии активации по процессу зауглероживания указывает на увеличение скорости по этому процессу при увеличении концентрации меди, увеличение же энергии активации по процессу спекания указывает на то, что спекание с увеличением концентрации меди уменьшается. Значения суммарной скорости дезактивации за весь период работы испытанных образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Общая скорость дезактивации катализаторов СНП, модифицированных медью, за весь период работы

| Продолжительность работы, час | Массовая доля меди в серебре, %                   |        |        |        |        |
|-------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0   | 0,15   | 0,20   | 0,25   | 0,30   |
|                               | Скорость дезактивации катализаторов, кМоль/кг·час |        |        |        |        |
| 2                             | 0,0038  | 0,0039 | 0,0040 | 0,0045 | 0,0049 |
| 25                            | 0,047   | 0,048  | 0,049  | 0,054  | 0,058  |
| 50                            | 0,094   | 0,095  | 0,096  | 0,097  | 0,098  |
| 2930                          | 0,269   | 0,270  | 0,271  | 0,272  | 0,273  |

Обобщая изложенное, можно сделать вывод о благоприятном влиянии меди в рассматриваемых пределах концентраций на процесс спекания серебра в катализаторах СНП. Но ее присутствие усиливает их зауглероживаемость, что, в итоге, приводит к снижению активности серебра в процессе синтеза формальдегида, за счет увеличения скорости общей дезактивации.

#### Литература

1. Огородников С. К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 279 с.
2. Катализатор за окисления на метанол и метод его получаванеть.: а. с. 41511, НРБ, МКИ <sup>4</sup> В 01 J 23 С 07 С 47/0551. Иванов Красимир Иванов, Лазаров Добри Лазаров и др.
3. Levenspiel O. Mechanism and kinetics of methanol synthesis on zinc oxide. // J. Catalysis, 1972. V. 25, № 3. P. 265.
4. Петров Л., Кулиджилиева К. Особенности механизма процессов, сопровождающихся изменением активности катализаторов. // Кинетика и катализ. – М., 1994. Т. 35, № 2. – С. 279-281.
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. Темкин М.И., Лежнева К.А. и др. Математическое описание дезактивации гетерогенного катализатора. // Дезактивация гетерогенных катализаторов компонентами реакционной среды. Кинетика дезактивации и регенерации катализаторов. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по проблемам дезактивации катализаторов. – Уфа, 1985. – С. 118-120.

УДК 541.128.35

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

#### **КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ МЕТАНАЛЮ НА КАТАЛИЗАТОРАХ «СРІБЛО НА ПЕМЗІ», МОДІФІКОВАНИХ МІДДЮ**

На основі моделі "роздільної кінетіки" знайдені кінетичні закономірності, які мають місце при роботі катализаторів СНП, модифікованих міддю, у процесі одержання метанолу окисною конверсією метанола. Зроблен висновок про сприятливий вплив міді на процес спікання у катализаторах СНП. Але її присутність підсилює їх карбонізування, що призводить до зниження активності за рахунок підвищення загальної швидкості дезактивації.