

УДК 66.097.3-039.672

*Н.В. Николенко, А.О. Костынюк, Ю.В. Калашников*

## ОПЕРАЦИОННАЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Рассмотрены основные стадии синтеза оксидного железо-молибденового катализатора способом смешения растворов солей железа(III) и молибдена(VI) и определены оптимальные условия его промышленного получения. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработаны операционная и технологическая модели производства оксидного катализатора.

### *Введение*

В настоящее время особый интерес представляют вопросы развития ресурсо- и энергосберегающих технологий. Одним из способов рационального использования энергии в химико-технологическом процессе является применение катализаторов. Дело в том, что катализаторы позволяют не только ускорить химическое превращение, но и способствуют снижению его температуры, повышают селективность процесса и выход целевого продукта. Очевидно, что разработка новых катализаторов и изыскание рациональных способов их приготовления остаются актуальными научными и практическими задачами.

Производство формальдегида относится к числу технологий, основанных на использовании катализаторов. В основу его промышленного получения заложен принцип окисления метанола кислородом воздуха. Реакция протекает на катализаторе, который может быть серебряным или выполненным из смеси оксидов железа и молибдена. Технология с применением серебряного катализатора имеет ряд известных недостатков [1]. Более прогрессивным за-

рекомендовал себя процесс производства формальдегида с использованием оксидного катализатора. Его применение позволяет достигнуть 95% конверсии метанола и производить концентрированный безметанольный формалин при значительно более низкой себестоимости, чем на традиционном серебряном катализаторе [2].

С применением оксидных железо-молибденовых катализаторов сегодня получают около четверти всего мирового объема производства формальдегида. В Украине железо-молибденовый катализатор не производят, но используют уже длительное время на предприятии ОАО “Концерн Стирол”. Разработка технологии промышленного получения железо-молибденового катализатора позволит снизить потребление импортируемого катализатора и тем самым снизить себестоимость получения высококачественного формалина [3].

Анализ литературных и патентных данных показывает, что среди известных методов промышленного получения оксидного железо-молибденового катализатора наибольшее распространение получил метод осаждения, в котором к раствору молибдата аммония добавляют ра-

створ соли железа. Основным недостатком этого способа синтеза катализатора является значительная зависимость его каталитической активности от условий осаждения. С осадком молибдата железа могут осаждаться различные ионы, а также образовываться примесные микрофазы оксидных соединений железа. Такая фазовая неоднородность катализатора ухудшает его каталитические свойства и обуславливает необходимость проведения более длительных операций его подготовки. В результате проведенных исследований нами разработан способ промышленного получения железо-молибденового катализатора, который позволяет получать катализатор постоянного состава с минимальным содержанием примесных фаз оксидов железа [4,8].

В настоящей работе проведен анализ технологических условий основных стадий синтеза катализатора способом осаждения и рассматриваются вопросы разработки операционной и технологической модели (схемы) его производства. В качестве базовой выбрана технологическая схема с применением периодического реактора смешения, реализация которой не требует разработки специального оборудования.

#### **Экспериментальная часть**

В экспериментах использовали 1 М растворы солей Fe(III) и Mo(VI), приготовленные из  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  квалификации "х.ч.". Осаждение молибдата железа проводили в лабораторном реакторе смешения объемом  $1000 \text{ см}^3$  при температуре  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ . Перемешивание реакционной смеси обеспечивали пропеллерной мешалкой ( $20 \times 30 \text{ мм}$ ) со скоростью вращения  $300 \text{ об./мин}$ . После осаждения суспензию упаривали, осадок досушивали при температуре  $110^\circ\text{C}$  и прокачивали в муфельной печи при температурах  $350\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Исследования образцов методами термического анализа проводили на дериватографе SDT Q600. Измерения проводили в интервале  $20\text{--}700^\circ\text{C}$  в атмосфере азота со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C/мин}$ . Качественный и количественный состав поверхности образцов молибдата железа определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА 102-02 с системой рентгеновского микроанализатора.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

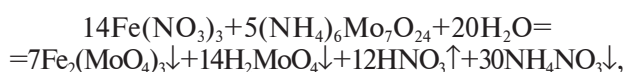
Разрабатываемая в настоящей работе технология получения оксидного железо-молибденового катализатора основана на использовании в качестве сырья химически чистых солей железа и молибдена – нитрата или хлорида железа(III) и гептамолибдата аммония. Ионный состав прекурсоров выбран таким образом, чтобы избежать стадию промывки осадка смеси молибдата железа(III) с триоксидом молибдена, поскольку примеси ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NH}_4^+$  воз-

можно удалить на стадии термической обработки катализатора.

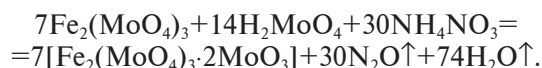
Очевидно, что в качестве сырья возможно использовать технологические растворы производств по утилизации отходов молибдена и железа, а также производств  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{AlCl}_3$ , на которых применяют горячее хлорирование руд. Основными требованиями к таким растворам является отсутствие примесей других металлов и ионных остатков таких минеральных кислот, как серная или фосфорная кислоты.

Химическая модель (схема) синтеза железо-молибденового катализатора на примере его состава  $\text{Mo/Fe}=2,5$  может быть описана следующими двумя уравнениями:

– стадия осаждения и выпаривания контактной массы:



– стадия прокаливании осадка контактной массы<sup>1</sup>:



Представленные уравнения отражают основные стадии ХТП получения железо-молибденового катализатора. Побочными продуктами производства являются пары азотной кислоты и нитрат аммония. Если пары кислоты возможно конденсировать для повторного использования, то нитрат аммония выделить из контактной массы не представляется возможным. Его разложение при прокаливании осадка можно рассматривать, как дополнительный источник тепла, позволяющий снизить затраты энергии на стадии прокаливании, а также источник  $\text{N}_2\text{O}$ . Утилизация  $\text{N}_2\text{O}$  усложняет технологическую схему, но необходима с точки зрения экологической безопасности производства.

*Операционная модель производства катализатора*

Анализ представленной выше химической модели ХТП производства катализатора показывает необходимость проведения следующих операций (стадий):

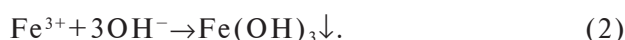
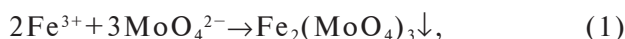
1. Подготовка растворов прекурсоров (растворение солей железа(III) и молибдена(VI));
2. Проведение процесса осаждения смеси молибдата железа(III) и гидратированного оксида молибдена (молибденовой кислоты) при заданном соотношении  $\text{Mo/Fe}$  и кислотности маточного раствора;
3. Выпаривание суспензии досуха с отгонкой и конденсацией паров азотной кислоты;
4. Прокаливание осадка контактной массы и разложение примеси нитрата аммония с ути-

лизацией продуктов ее деструкции;

5. Помол контактной массы, гранулирование катализатора и его финишная термическая обработка.

Проведенные нами исследования физико-химических закономерностей процесса осаждения смеси молибдата железа и оксида молибдена показали, что состав осадков в сильной степени зависит от условий осаждения [4,8]. Экспериментально доказано, что для получения железо-молибденового катализатора с воспроизводимыми физико-химическими свойствами следует выдерживать постоянными начальные концентрации и кислотности растворов солей. Предложена эмпирическая формула для определения начальной концентрации раствора соли железа и его кислотности [5]:  $\lg C_{\text{Fe}} < 2,5 - 2,5 \cdot \text{pH}$ , при которых содержание примесной фазы гидроксида железа уже на стадии осаждения контактной массы снижается ниже определяемого предела.

По нашему мнению, объяснение установленной закономерности возможно на основании рассмотрения селективности исследуемой сложной реакции параллельного осаждения молибдата и гидроксида железа:



Как известно, кинетические модели гетерогенных процессов образования осадков включает стадии зародышеобразования и их дальнейшего роста. Скорости таких гетерогенных процессов можно определить уравнением [6]:

$$W = k(\Omega^{1/3} - 1)^n,$$

где  $k$  – константа скорости осаждения, которая в процессе роста кристалла остается постоянной,  $n$  – наблюдаемый порядок процесса осаждения (как правило,  $n > 3$ ),  $W$  – степень пересыщения маточного раствора, определяемая как отношение произведений активностей ионов в пересыщенном и насыщенном растворе.

На основании сравнения скоростей осаждения осадков молибдата и гидроксида железа селективность гетерогенного процесса по молибдату железа определяется уравнением:

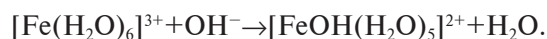
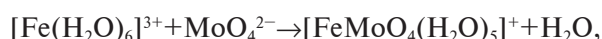
$$S_R = \frac{W_R}{W_R + W_S} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{(\Omega_2^{1/3} - 1)^{n_2}}{(\Omega_1^{1/3} - 1)^{n_1}}},$$

где буквами  $R$  и  $S$  обозначены  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $W_R$  и  $W_S$  – скорости реакций (1) и (2).

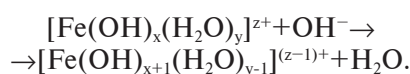
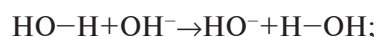
Из представленного уравнения следует, что

селективность образования целевого продукта  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  зависит от соотношения констант скоростей реакций (1) и (2), степеней пересыщения раствора по каждому осадку, а значит и от концентраций (активностей) ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Все эти величины возможно рассматривать в качестве оптимизирующего воздействия данного химического превращения. Очевидно, что для уменьшения содержания примеси оксидов железа необходимо проводить осаждение при максимально высокой концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  и из сильно кислых растворов (т.е. при максимально низкой концентрации ионов  $\text{OH}^-$ ), что позволит снизить степени пересыщения раствора по каждому осадку.

Также в качестве оптимизирующего воздействия следует применять и температуру, поскольку энергии активации реакций (1) и (2) заведомо различны. Чтобы определить оптимальный температурный режим, обеспечивающий максимально возможную селективность при достаточно высокой скорости реакции, необходимо знать соотношение энергий активации реакций (1) и (2). На первый взгляд обе реакции возможно рассматривать как реакции замещения лигандов – молекул воды в координационной сфере катиона железа на анионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ :



Однако возможность взаимопревращения лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  в результате переноса протона открывает для реакции (2) альтернативный канал реакции, когда перемещается не сам лиганд  $\text{H}_2\text{O}$ , а ион водорода:



Очевидно, что процессы перемещения ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  в координационную сферу  $\text{Fe}^{3+}$  и перемещения иона  $\text{H}^+$  из нее потребуют различной энергии активации и во втором случае она заведомо меньше. Поэтому можно полагать, что энергия активации реакции (1) заведомо выше энергии активации реакции (2). Очевидно, что повышение температуры приведет к преимущественному возрастанию  $k_1$  и соответствующему уменьшению  $k_2/k_1$ . Поэтому с ростом температуры селективность параллельной реакции по целевому продукту возрастает. Следовательно, создание оптимального температурного режима требует проведения реакции при максимально высокой температуре, которая определяется температурой кипения жидкой фазы.

Таким образом, для уменьшения содержания примеси оксидов железа необходимо проводить осаждение при максимально высокой температуре, высокой концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и  $MoO_4^{2-}$  и из сильно кислых растворов. Эти выводы хорошо подтверждаются проведенными нами экспериментальными исследованиями [4]. Установлено, что наименьшее содержание примеси оксидов железа в осадке молибдата железа достигается при проведении осаждения из 1 М растворов солей железа при  $pH < 1$  и температуре не менее  $70^\circ C$ .

Проведенные исследования [3-5,7,8] показали, что кроме перечисленных выше факторов оптимизирующего воздействия рассматриваемого химического превращения на качество контактной массы также влияет порядок смешения растворов солей железа и молибдена. В относительно большом количестве оксид железа присутствует в образцах, полученных добавлением раствора соли железа к раствору молибдата аммония. Обратный способ смешения растворов солей железа и молибдена позволяет получать осадки контактной массы со значительно меньшим количеством примеси оксида железа с равномерным распределением ионов железа и молибдена по всему объему осадка.

На рис. 1 и 2 представлены снимки поверхностей образцов молибдатов железа, полученных прямым и обратным способами смешения растворов  $Fe(NO_3)_3$  и  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , и промышленного железо-молибденового катализатора. На сломе частицы образца катализатора, полученного обратным способом (рис. 1,б) видно, что она состоит из спеченных мелких монодисперсных частиц. Такое же строение зерна катализатора наблюдается и у промышленного железо-молибденового катализатора (рис. 2). Различия в структурах образцов на рис.1 хорошо объясняется присутствием в первом образце относительно больших примесей оксида железа, что влияет на процесс кристаллизации осадка.

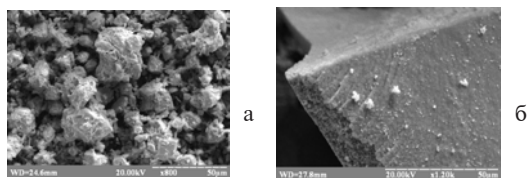


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов молибдатов железа, полученных прямым (а) и обратным (б) способами смешения растворов  $Fe(NO_3)_3$  и  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Для определения оптимальных условий проведения стадий сушки и прокаливания осадков контактной массы были проведены исследования методами термического анализа. На рис. 3 представлены результаты измерений образца контактной массы методами ТГ и ДТА в

потоке азота ( $50 \text{ мл/мин}$ ) со скоростью нагрева  $10^\circ C/\text{мин}$ . После достижения температуры  $700^\circ C$  образец охлаждали до температуры  $450^\circ C$  и несколько раз подвергали периодическому нагреву-охлаждению. Такое чередование стадий нагрева и охлаждения позволило исследовать процесс кристаллизации контактной массы.

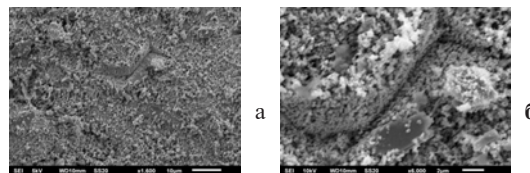


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности промышленного железо-молибденового катализатора

Установлено наличие на кривой ТГ четырех участков, характеризующихся различной скоростью изменения массы. При дифференцировании ТГ-кривой найдено, что наибольшая скорость изменения массы наблюдается при температурах  $113, 203, 250$  и  $326^\circ C$ . Кривая ДТА показывает, что изменения массы образца протекает как с поглощением тепла (три эндотермических эффекта с минимумами при  $113, 250$  и  $326^\circ C$ ), так и с его выделением (два экзотермических эффекта с максимумами при  $203$  и  $342^\circ C$ ).

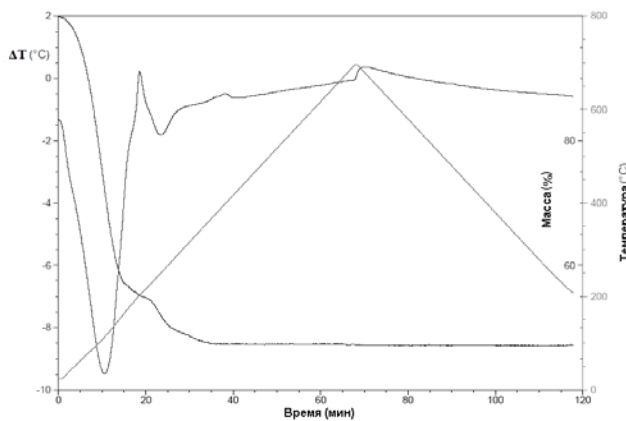


Рис. 3. Результаты исследований термического разложения образца молибдата железа методом DSC-TGA с программируемым циклом стадий нагрева и охлаждения

Анализ этих данных [3] показал, что химические и фазовые превращения в контактной массе могут быть описаны следующими последовательно-параллельными стадиями:

- дегидратация осадка смеси молибдата железа и гидратированного оксида молибдена(VI);
- разложение нитрата аммония:



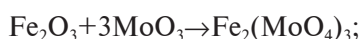
– разложение примеси нитрат-ионов, связанных координационной связью с ионами железа:



– разложение примеси солей молибдена(VI):



– топохимическая реакция примеси оксида железа с оксидом молибдена:



– кристаллизация молибдата железа.

Установлены температурные диапазоны существования стадий и их кинетические параметры и разработана математическая модель процесса синтеза железо-молибденового катализатора [3]. Результаты расчетов показали, что при температуре 100–150°C примерно через 60 мин наблюдается полное завершение процессов дегидратации контактной массы. Последующие стадии разложения нитрата аммония, примеси нитрата железа, как и твердофазная реакция между оксидами железа и молибдена, не осуществляются даже при увеличении времени изотермической выдержки на порядок. Только при повышении температуры до 250°C в течение 80 мин происходит полное разложение нитратов аммония и железа. Результаты теоретических исследований подтверждены экспериментальными данными по определению состава твердых фаз методом РФА.

Заметное образование молибдата железа по реакции:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  наблюдается при температуре отжига контактной массы выше 400°C. Найдено, что при температуре 500°C время полного превращения примесной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет не менее 15 ч. Следует отметить, что ускорить процесс превращения путем дальнейшего повышения температуры не представляется возможным из-за быстрого спекания частиц осадка и снижения их каталитической активности. Поскольку повышение температуры отжига выше 500°C ухудшает качество катализатора, то повысить эффективность стадии отжига возможно только путем гомогенизации состава осадка на стадии его осаждения.

*Технологическая модель производства катализатора*

На основании рассмотренных стадий производства железо-молибденового катализатора разработана технологическая схема (рис. 4), которая позволяет получить продукт с заданными физико-химическими свойствами и провести стадию осаждения с получением осадка с ми-

нимальным содержанием примесей оксидных соединений железа. В качестве базовой (первоначальной) выбрана технологическая схема с применением периодического реактора смешения, реализация которой не требует разработки специального оборудования.

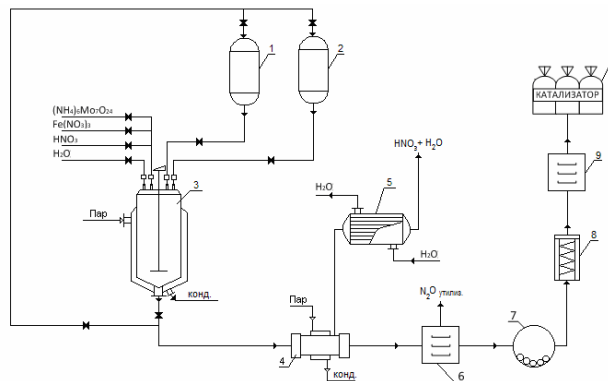


Рис. 4. Принципиальная схема производства железо-молибденового оксидного катализатора для конверсии метанола в формальдегид: 1 – емкость для раствора гептамолибдата аммония; 2 – емкость для раствора нитрата железа; 3 – реактор; 4 – барабанная сушилка; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – барабанная печь; 7 – шаровая мельница; 8 – гранулятор; 9 – печь; 10 – упаковочная машина

В реакторе (3) поочередно готовят раствор гептамолибдата аммония и подкисленный азотной кислотой до pH~1 раствор нитрата железа(III), которые перекачивают, соответственно, в емкости (1) и (2). Для проведения реакции осаждения раствор нитрата железа с помощью системы мерников дозируют в реактор (3) и нагревают до температуры не менее 70°C, после чего в реактор при интенсивном перемешивании раствора постепенно приливают раствор гептамолибдата аммония. Полученную суспензию перекачивают в барабанную сушилку (4), где происходит испарение жидкости и сушка суспензии. Пары азотной кислоты и воды конденсируют в холодильнике (5) и в дальнейшем используют по схеме фракционного рецикла в первой стадии производства катализатора – стадии растворения солей железа и молибдена. Высушенную контактную массу переносят в барабанную печь (6) и прокалывают при температуре 350°C в течение 1 ч. Образующиеся при прокалке окислы азота поступают на термическое разложение в восстановительном режиме. Помол прокаленной контактной массы производят в шаровой мельнице (7). По завершению помола контактную массу передают в гранулятор (8), а затем отжигают при 500°C в течение 15 ч в печи (9). После термической обработки катализатор направляют на охлаждение и упа-

ковку в упаковочную машину (10).

Для определения затрат сырья и вспомогательных реагентов составлены теоретические и практические материальные балансы основных стадий производства катализатора. Оценка затрат по сырью на производство целевого продукта показывает, что себестоимость катализатора почти на 90% определяется стоимостью молибдата аммония.

#### Выводы

Рассмотрены основные стадии и оптимальные условия промышленного получения оксидного железо-молибденового катализатора способом смешения растворов солей железа(III) и молибдена(VI). Разработана принципиальная технологическая схема данного процесса с применением типового технологического оборудования. К преимуществам предложенной технологии следует отнести отсутствие стадии промывки осадка контактной массы от побочного продукта реакции осаждения - нитрата аммония. Реакция разложения этой соли в контактной массе выполняет положительную роль дополнительного источника тепла, что снижает затраты энергии в процессе термической обработки осадка после его высушивания.

К недостаткам рассматриваемой технологии следует отнести необходимость проведения процесса осаждения в сильноокислой среде, необходимость утилизации оксидов азота на стадии разложения нитрата аммония, а также относительно высокую энергоёмкость стадий сушки суспензии и прокаливания контактной массы. Дальнейшие научные изыскания в области технологии оксидного катализатора конверсии метанола позволят в перспективе отказаться от импорта катализатора и, тем самым, снизить себестоимость, как формальдегида, так и продуктов его переработки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Selective oxidation of methanol to formaldehyde using modified iron-molybdate catalysts* / T. Hwan Kima, B. Ramachandra, J.S. Choia, M.B. Saidutta et al. // *Catal. Lett.* – 2004. – Vol.98. – P.161-165.
2. *Browker M., Holroyd R., Elliot A.* The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on component oxides // *Catalysis Letters.* – 2002. – Vol.83. – P.165-176.
3. *Костынюк А.О., Земцов В.В., Николенко Н.В.* Кинетика и механизм процессов термического разложения и фазообразования в системе  $Fe_2O_3-MoO_3-NH_4NO_3$  // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – № 6. – С.98-106.
4. *Костынюк А.О., Абрамова А.Н., Николенко Н.В.* Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 1. – С.118-123.
5. *Технология оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола: Оптимизация технологических параметров стадии осаждения* / Николенко Н.В., Костынюк А.О., Верещак В.Г., Суворин А.В., Самчилеев И.С. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 4. – С.129-134.
6. *Preparation and characterization of anatase powders* / Tsevis A., Spanos N., Koutsoukos P.G., Linde A.J. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – Vol.94. – № 2. – P.295-300.
7. *Николенко Н.В., Костынюк А.О., Калашиников Ю.В.* Расчет термодинамического равновесия системы  $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$  и выбор рациональных условий осаждения молибдата железа // *Журн. прикл. химии.* – 2012. – Т.85. – № 12. – С.1924-1930.
8. *Костынюк А.О., Николенко Н.В.* Математическая модель процесса синтеза оксидного железо-молибденового катализатора // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 3. – С.104-109.

Поступила в редакцию 29.05.2013