

УДК 541.128.35

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ НАНЕСЕНОГО СРІБНОГО КАТАЛІЗАТОРА

А.М. Бутенко

Кандидат технічних наук, професор*

Контактний тел.: (057) 707-68-20

E-mail: butenko@kpi.kharkov.ua

О.Я. Лобойко

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри**

Контактний тел.: (057) 707-66-76

А.С. Савенков

Доктор технічних наук, професор**

**Кафедра хімічної технології неорганічних речовин,

каталізу та екології***

Контактний тел.: (057) 707-65-57

О.І. Русінов

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (057) 707-68-32

*Кафедра загальної та неорганічної хімії***

***Національний технічний університет «Харківський

політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Встановлений порядок реакції термічної регенерації нанесеного срібного каталізатора. Визначені основні кінетичні параметри. Розраховані термодинамічні показники

Ключеві слова: регенерація, кінетика, каталізатор, метанол, формальдегід

Установлен порядок реакции термической регенерации нанесенного серебряного катализатора. Определены основные кинетические параметры. Рассчитаны термодинамические показатели

Ключевые слова: регенерация, кинетика, катализатор, метанол, формальдегид

The order of response of thermal regeneration of the put silver catalytic agent is installed. The main kinetic parameters are defined. Thermodynamic indexes are calculated

Keywords: regeneration, kinetics, catalyst, methanol, formaldehyde

Найбільш розповсюдженим способом одержання формальдегіду, який знайшов широке застосування у хімічній промисловості, є окиснення метилового спирту на пемзо срібному каталізаторі. Останній представляє собою срібло нанесене на пемзу – природний алюмосилікат – із масовою часткою срібла 37-40%. Через це його ще позначають як СНП або Ag/пемза каталізатор. Однак, у результаті здійснення процесу на такому каталізаторі, спостерігається відкладення продуктів ущільнення (ПУ) – високомолекулярних карбонвмісних сполук, які часто ще умовно називають вуглицем або коксом. Вони мають дедритовидну структуру і проникають глибоко в пори каталізатора, через це спроможні існувати за досить високих температур у присутності кисню, тобто в умовах, коли звичайний вуглець згорає [1]. Вказані обставини скорочують строк експлуатації Ag/пемза каталізатора і викликають необхідність його регенерації.

Так, наприклад, на каталізаторі СНП, який експлуатувався протягом чотирьох місяців у виробни-

чих умовах, масова частка вуглицевих відкладень у середньому складає 5%.

Для відновлення каталітичної активності Ag/пемза каталізаторів їх піддають регенерації. В основі першої її стадії лежать хімічні реакції ПУ з киснем повітря, які сприяють їх видаленню шляхом утворення газуватих продуктів, головним чином, складу CO, CO₂ та H₂O. У деяких випадках, після випалювання ПУ з поверхні, термічно регенований вказаним чином Ag/пемза каталізатор повторно використовують в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід. У зв'язку з цим практичний інтерес представляє визначення умов термічної регенерації відпрацьованого Ag/пемза каталізатора і, насамперед, температури та довготривалості процесу випалювання ПУ.

Перед проведенням вказаних досліджень здійснювали дериватографічний аналіз відпрацьованих у виробничих умовах ЗАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот» завуглицьованих зразків Ag/пемза каталізаторів. Одержана дериватограма представлена на рис. 1.

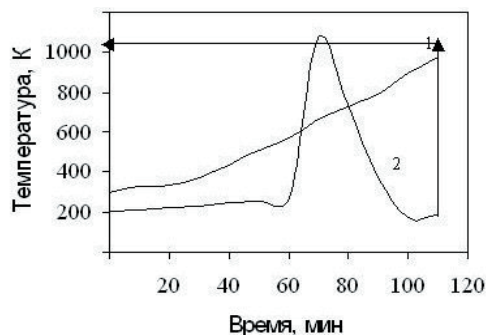


Рис. 1. Крива ДТА, записана в неізотермічному режимі нагрівання: 1 - крива підйому температури; 2 - диференційна крива підйому температури зразка каталізатора

Аналіз кривої ДТА, записаної в режимі лінійного підвищення температури, вказує на те, що екзотермічний ефект вигорання ПУ починає реалізуватися вже за температури 573 К, досягає максимуму за $T = 763$ К і повністю закінчується за $T = 1033$ К. Отримані дані дещо відрізняються від даних [2], де температура згоряння, наприклад, графіту на повітрі становить 873 – 973 К, тобто, очевидно, природа вуглецевих відкладень на Ag/пемза каталізаторі має інші фізико-хімічні властивості у порівнянні із звичайним вуглецем, одною із алотропних форм існування якого є графіт.

Для дослідження кінетики процесу вигорання високомолекулярних вуглецевих відкладень відпрацьованих Ag/пемза каталізаторів використовували зразки, які експлуатувалися у виробничих умовах ЗАТ «Севеодонецьке об'єднання «Азот» протягом 4-х місяців.

Експерименти проводили на проточній установці з трубчастим кварцовим реактором із площею поперечного перерізу $1,72 \text{ см}^2$, спорядженим сіткою для фіксації зерен відпрацьованого Ag/пемза каталізатора. Висота шару каталізатора у всіх дослідах була однаковою і складала 3,0 см, температура 1033 – 1083 К, швидкість повітря, яке продували через шар каталізатора становила $10 \text{ дм}^3/\text{год}$.

Експерименти проводили в адекватних умовах у трикратній повторюваності. Масову частку вуглецю в зразках Ag/пемза каталізаторів, які зазнавали термічної регенерації шляхом прожарювання впродовж різного часу, визначали за допомогою лазерного енергомасаналізатора ЕМАЛ-2. Температурний інтервал досліджень був вибраний як на основі даних дериватографічного аналізу так і літературних даних [1].

Одержані в процесі досліджень результати представлені на рис. 2.

Їх аналіз вказує на те, що з підвищенням температури швидкість вигорання ПУ зростає. На основі цих даних визначали деякі кінетичні параметри вказаної реакції.

Порядок реакції вигорання продуктів ущільнення за вуглецем визначали за аналітичним методом [3] або, так званим, методом підстановки. Для цього одержані внаслідок проведених експериментів дані підставляли у вираз константи швидкості різних (цілісно чисельних) порядків реакції і порівнювали між собою зна-

чення константи швидкості отриманої для кожного кінетичного рівняння.

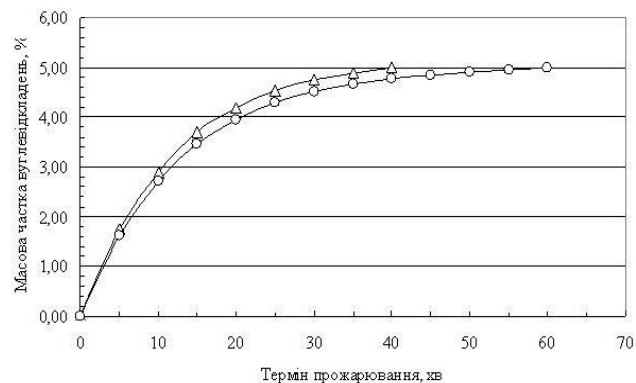


Рис. 2. Кінетичні криві вигорання вуглецевих відкладень за різних температур регенерації: $r = 1033$ К, $r = 903$ К

Розрахунки зроблені за формулою, яка відповідає константі реакції першого порядку

$$k = \frac{1}{\tau_i} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - C_i} \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація вуглецевих відкладень (ПУ), %;

C_i – залишкова концентрація ПУ на момент часу τ_i , %;

τ – термін прожарювання відпрацьованого у виробничих умовах Ag/пемза каталізатора, хвилини, приводять до такого набору значень констант швидкості, зокрема за $T = 1083$ К:

$$k \cdot 10^2 = 8,677; 8,675; 8,679; 8,686; 8,618; 8,680; 8,675, \text{хв}^{-1}.$$

Останні коливаються відносно деякої середньої величини, яка дорівнює $8,67 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

Значення констант швидкостей для реакцій 2-го і 3-го порядку систематично змінюються в процесі перебігу реакції, тобто відрізняються одна від одної від п'яти до тисячі разів.

Подібний висновок можна зробити і на основі обчислень значень констант швидкостей за температури 1033 К.

З цих умов для реакції першого порядку вони приймали значення, які в середньому становили $7,81 \text{ хв}^{-1}$.

На основі визначених значень констант швидкостей знаходили величину уявної енергії активації E_a . Для цього застосовували рівняння Арреніуса, відповідно до якого

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}, \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Розраховане значення енергії активації в середньому дорівнювало $19,7 \text{ кДж/моль}$.

З метою підтвердження одержаних даних уявну енергію активації визначали і графічним методом. У

зв'язку з цим будували графік залежності $-\ln k$ від $1/T$ (рис. 3) з використанням даних таблиці, а потім вже з такої графічної залежності знаходили значення $\text{tg } \beta$.

Таблиця

Залежність константи швидкості реакції вигорання ПУ від температури

Температура, T	$(1/T) \cdot 10^3$	Константа швидкості, $k \cdot 10^2$	$-\ln k$
1033	0,9681	7,8085	2,5500
1043	0,9588	7,9766	2,5287
1053	0,9497	8,1483	2,5075
1063	0,9407	8,3237	2,4866
1073	0,9320	8,5029	2,4658
1083	0,9234	8,6851	2,4438

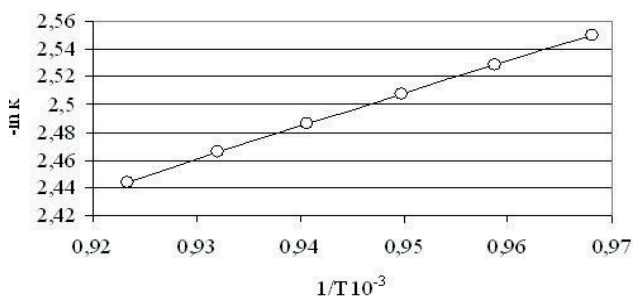


Рис. 3. Вплив температури на величину константи швидкості реакції вигорання вуглецевих відкладень

Уявна енергія активації і величина $\text{tg } \beta$ пов'язані між собою відомим рівнянням [3]:

$$E_a = R \cdot \text{tg } \beta \tag{3}$$

Підстановка отриманих даних в залежність (3) призводить до значення величини E_a , яка дорівнює 19,7 кДж/моль.

Одержане значення E_a співпадає зі значенням енергії активації знайдене у відповідності з рівнянням (2), тобто теж становить 19,7 кДж/моль. Це є свідченням того, що випалювання вуглецевих відкладень, або окисна регенерація відпрацьованого у виробничих умовах Ag/пемза каталізатора в інтервалі температур 1033–1083 К перебігає у дифузійній області. Наведений висновок знаходиться у відповідності зі даними [4].

Рівняння Арреніуса $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ дає можливість визначитися із величиною A – передекспоненційного множника. Після логарифмування наведеного рівняння одержимо:

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

Підстановка в (4) відповідних експериментальних даних приводить до значення A , що становить 0,775.

Температурний коефіцієнт реакції γ обчислювали за допомогою емпіричного правила Вант-Гоффа, яке математично можна представити у вигляді:

$$\gamma^5 = \frac{k_{1083}}{k_{1033}} \tag{5}$$

Обчислення за наведеною формулою (5) вказують на значення γ , яке дорівнює 1,021.

Величину температурного коефіцієнта реакції випалювання вуглецевих відкладень розраховували і за допомогою одного із різновидів рівняння Арреніуса:

$$\gamma = e^{\frac{10E_a}{RT^2}} \tag{6}$$

Для досліджуваних температур, з використанням отриманого раніше значення E_a , температурний коефіцієнт реакції окисної регенерації відпрацьованого Ag/пемза каталізатора в середньому також дорівнює 1,021.

Таке значення γ притаманне саме гетерогенним реакціям, внаслідок перебігу яких виділяється значна кількість тепла.

До основних термодинамічних параметрів, що характеризують ту чи іншу хімічну реакцію часто відносять ентальпію $\Delta H^\#$ та ентропію активації $\Delta S^\#$ [3].

Згідно теорії активованого комплексу (перехідного стану) впливає, що

$$\Delta H^\# = E_a - RT \tag{7}$$

за температури 1083 К вона приймає значення 10,7 кДж/моль.

Ентропію активації визначали згідно рівняння:

$$\Delta S^\# = R \cdot \left(\ln \frac{k \cdot N_A \cdot h}{RT} + \frac{E_a}{RT} \right), \tag{8}$$

де N_A – стала Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

h – стала Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

$T = 1083$ К.

Підстановка в рівняння (8) експериментальних даних вказує на значення ентропії активації, що становить 181,1 Дж/моль·К.

Отже, на основі результатів проведених експериментів щодо термічної регенерації відпрацьованого пемзосрібного каталізатора, в інтервалі температур 1033–1083 К, які визначені на основі дериватографічного аналізу, можна дійти таких висновків:

- реакція окисної регенерації відпрацьованого Ag/пемза каталізатора на повітрі за температур 1033–1083 К є реакцією першого порядку за вуглецем (коксом);

- її константа швидкості за температури 1083 К дорівнює $8,69 \cdot 10^{-2}$, а уявна енергія активації 19,7 кДж/моль;

- реакція випалювання продуктів ущільнення на повітрі в інтервалі температур 1033–1083 К перебігає у дифузійній області.

За обчисленим значенням величини передекспоненційного множника рівняння формальної кінетики реакції окисної регенерації відпрацьованого Ag/пемза каталізатора на повітрі з урахуванням зміни концентрації вуглецю (коксу) на поверхні каталізатора за температури 1083 К можна подати рівнянням:

$$k = 0,775 \cdot e^{\frac{-1970}{RT}}$$

Література

1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: КолосС, 2006. – 460 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 480 с.
4. Кузнецова О.Г. Дисс. канд. хим. наук, Зауглероживание и регенерация серебряного катализатора синтеза метанала, 02.00.04 – физическая химия, – Томск, ТГУ, – 1996, – 149 с.

УДК 666.29.022:546.74

Досліджено основні кінетичні параметри процесу селективного аміачного вилуговування сполук нікелю з вторинної сировини. Встановлено порядок і область протікання реакції. Розраховані термодинамічні показники процесу.

Ключові слова: вилуговування, нікель, акумулятор, кінетика

Исследованы основные кинетические параметры процесса селективного аммиачного выщелачивания соединений никеля из вторичного сырья. Установлены порядок и область протекания реакции. Рассчитаны термодинамические показатели процесса

Ключевые слова: выщелачивание, никель, аккумулятор, кинетика

The basic kinetic parameters of process of the selective ammoniac lixiviating of connections of nickel are investigational from secondary raw material. An order and area of flowing of reaction are set. The thermodynamics indexes of process are expected

Keywords: lixiviating, nickel, accumulator, kinetics

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. А. Юрченко
Аспирант*

Контактный тел.: (057) 755-75-85
E-mail: Annet_new@bk.ru

А. Н. Бутенко

Кандидат технических наук, профессор*

Контактный тел.: (057) 707-68-20

*Кафедра общей и неорганической химии**

А. Я. Лобойко

Доктор технических наук, заведующий кафедрой
Контактный тел.: (057) 707-66-76

Кафедра химической технологии неорганических
веществ, катализа и
экологии**

**Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

За последние 20 лет в мире существенно обострилась проблема ресурсосбережения цветных металлов, особенно таких как никель, кобальт, медь и т. д. Исходя из этого становится актуальной проблема переработки вторичного сырья, содержащего эти металлы. В частности это касается никеля, извлечение которого из вторичного сырья традиционно привлекает повышенный интерес.

К числу наиболее распространенных относят два основных способа переработки никельсодержащего сырья [1,2]: пирометаллургический и гидрометаллургический. Именно последний позволяет выделить никель в виде металла с достаточно высокой степенью чистоты. Кроме того, гидрометаллургический метод отличается большей экономичностью и селективностью.

С учетом специфики технического оснащения украинской промышленности и транспортной инфра-