

## ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ИЗПОЛЗУВАНЕ НА АДИАБАТИЧЕН СЛОЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОТО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАНОЛ ВЪРХУ ОКСИДНИ КАТАЛИЗАТОРИ

*Д. Димитров, К. Иванов*  
*Аграрен университет – Пловдив*

### ABSTRACT

The two-stage oxidation of methanol on iron-molybdenum catalyst has been investigated in order to estimate the possibilities for increasing the activity and selectivity of the process by using of adiabatic layer after the main reactor.

*Keywords: methanol, oxide catalyst, adiabatic layer*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Основната суровина за производство на формалдехид е метанолът, а основният метод – каталитичното му окисление върху метални и оксидни катализатори (1, 2). Средният добив е 87 – 88 % при металните и 91 – 92 % при оксидните катализатори.

Използваните в практиката желязо-молибденови катализатори са с добра активност и сравнително висока селективност (3). Въпреки това някои въпроси остават все още отворени за дискусия и търсене на нови решения. Те са свързани преди всичко с изискванията на съвременните технологии за производство на лепила и пластмаси, нуждаещи се от свободен от остатъчен метонл формалдехид ( $< 0,5$  %), както и с намаляване количеството на страничните продукти и по-ниска себестойност на продукцията. Удовлетворяването на тези изисквания налага търсенето на условия за провеждане на процеса, при който общата степен на превръщане на метанола е над 98,0 %, а селективността – над 92 %. В нашето изследване ще означаваме тези условия като „приемливи“.

За частично решаване на тези проблеми производителите използват допълнителен адиабатичен слой, разположен под основния реактор. Въпреки широкото разпространение на този подход в практиката, в научната литература липсват каквито и да е изследвания в това направление. Това налага работа по интуиция, свързана с риск от сериозни загуби в резултат на вторично окисление на получения в основния реактор формалдехид.

Настоящата работа е част от едно системно изследване, което ще позволи определянето на граничните стойности на основните параметри на процеса на селективно окисление на метанол върху оксидни катализатори в основния реактор и в адиабатичния слой (или помощен реактор), осигуряващи максимална степен на превръщане на метанола при висока селективност.

## **МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

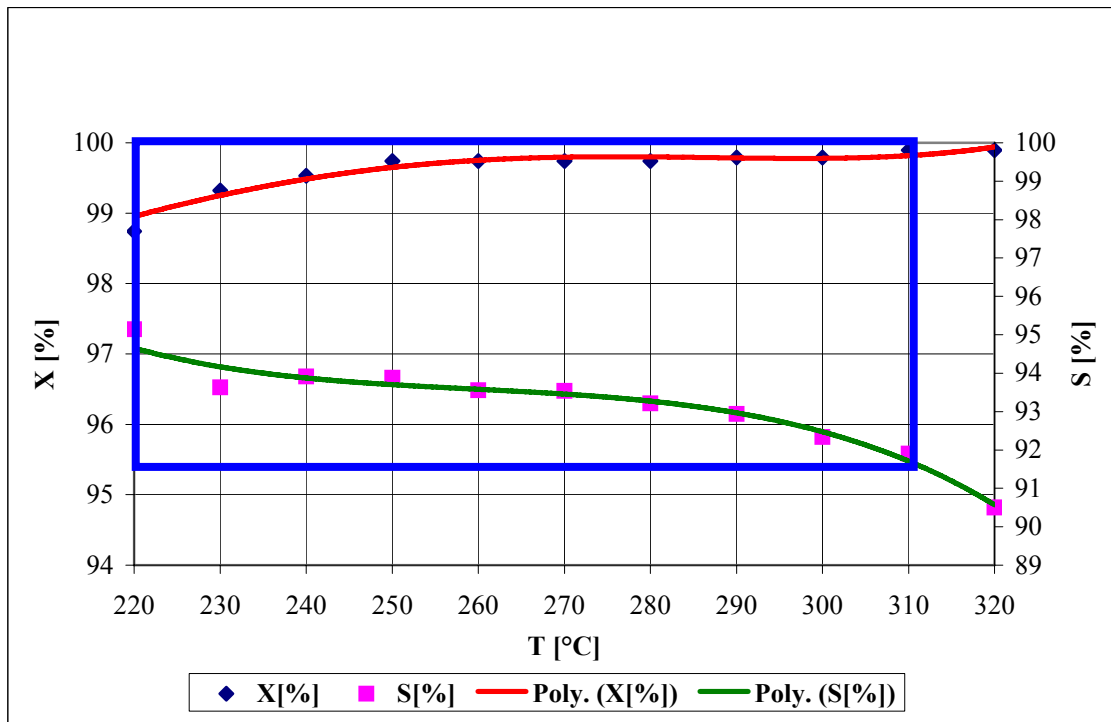
Граничните стойности на основните параметри на процеса са определени на поточна апаратура с двустепенен реактор, позволяващ пълна независимост на работата на катализатора в основния реактор и в помощния реактор, играещ ролята и на адиабатичен слой. Съставът на постъпващата в основния реактор газова смес, обемната скорост и температурният режим осигуряват условия за провеждане на експеримента, максимално близки до промишлените. Степента на превръщане на метанола в първия реактор варира от 80,0 до 99,9 %, а концентрацията на нереагиралия метанол на изход от него е 0,1–1,5 %.

Анализът на реакционните продукти за съдържание на остатъчен метанол и диметилов етер (ДМЕ) се извършваше на газов хроматограф с пламъчно-йонизационен детектор, а за съдържание на CO и CO<sub>2</sub> – с детектор по топлопроводност.

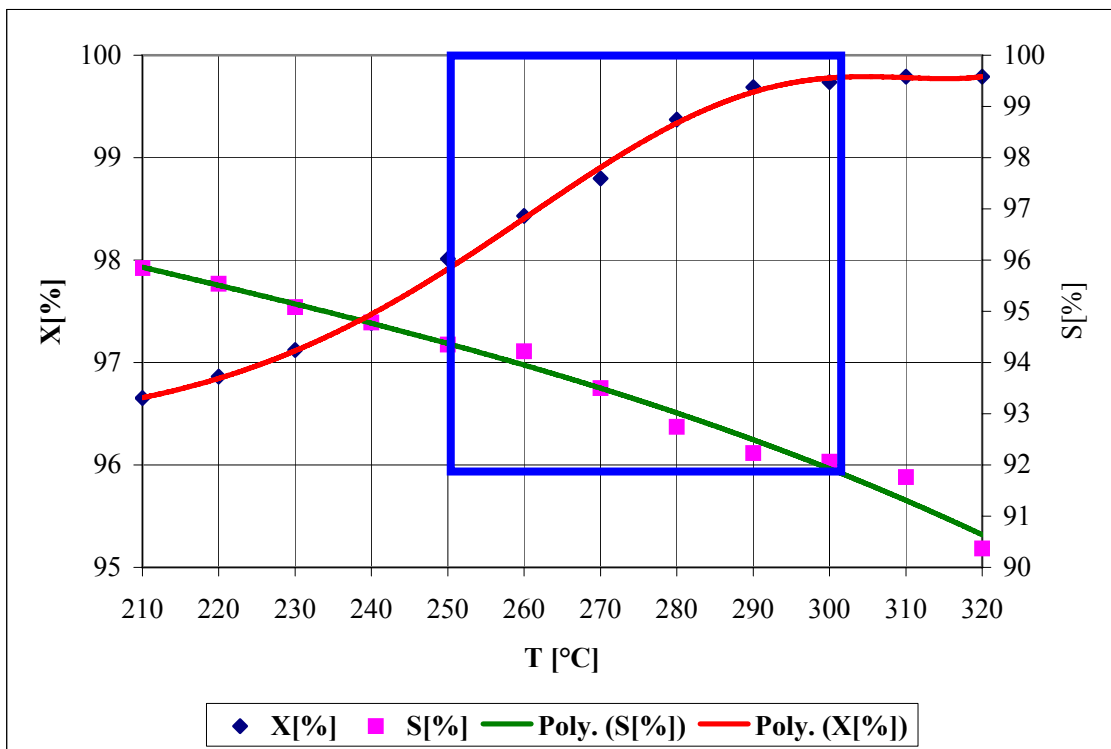
При всички експерименти беше използван промишлен желязо-молибденов катализатор, произведен от НЕОХИМ АД (4), осигуряващ висока степен на превръщане на метанола при селективност над 92 %.

## **РЕЗУЛТАТИ**

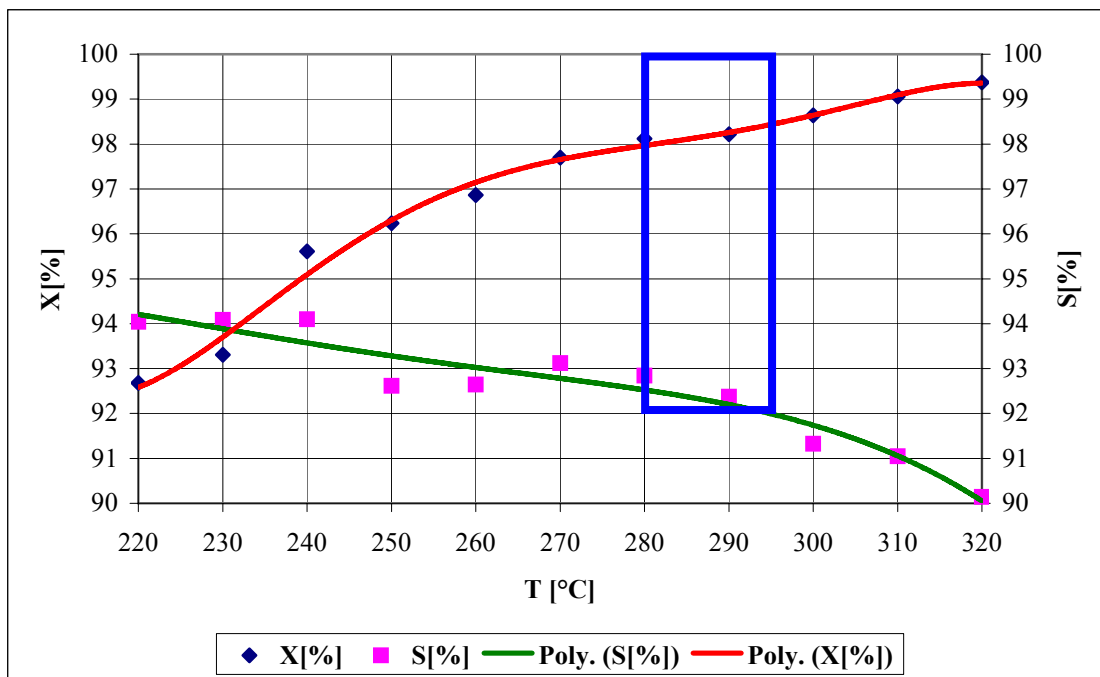
На фиг. 1 – 4 са представени резултатите от изследването на зависимостта на общата степен на превръщане на метанола ( $X$ , %) след преминаване на газова смес през адиабатичния слой и селективността ( $S$ , %) от температурата на газова смес на вход в адиабатичния слой. На всяка фигура е очертан температурния диапазон, в който получените резултати са „приемливи”. Както се вижда, областта на приемливите резултати се стеснява с нарастване концентрацията на метанола в постъпващата в адиабатичния реактор газова смес (0,1 % – фиг. 1; 0,3 % – фиг. 2; 0,7 % – фиг. 3 и 1,5 % – фиг. 4.). Това добре се вижда от фиг. 5, на която е представена зависимостта на „приемливите резултати“ (защрихованата площ) от температурата на вход в адиабатичния слой и концентрацията на метанола на вход в адиабатичния реактор.



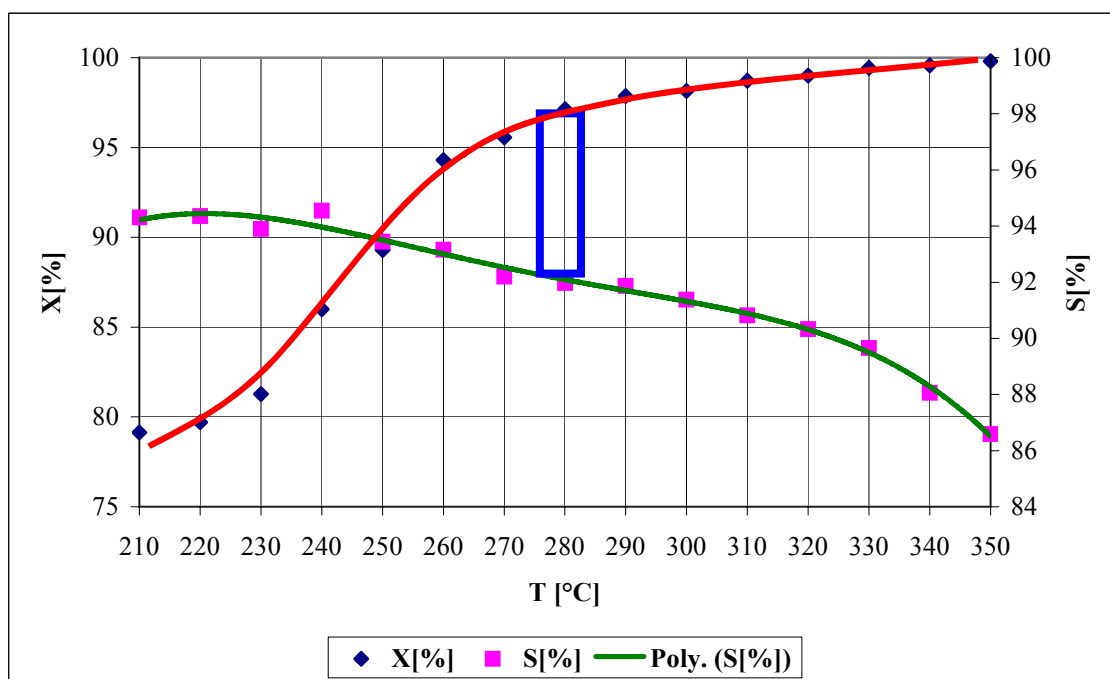
Фигура. 1



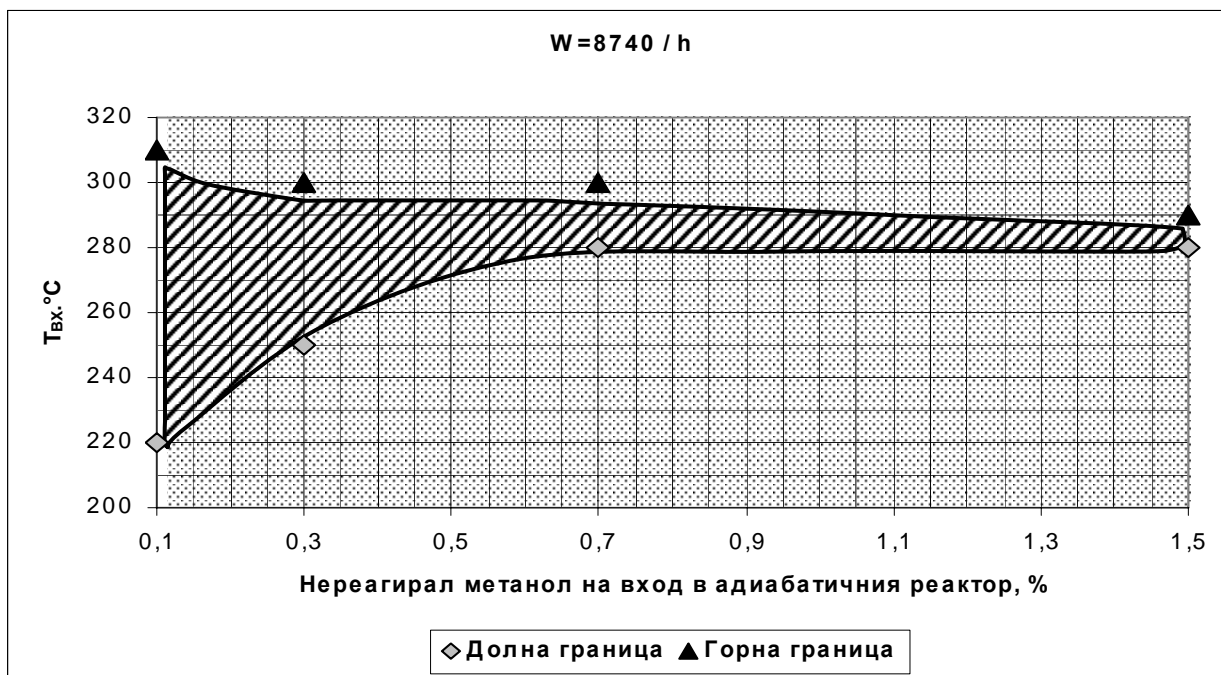
Фигура. 2



Фигура. 3



Фигура. 4



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проучени са възможностите за използване на адиабатичен слой или допълнителен адиабатичен реактор при селективното окисление на метанол върху оксидни катализатори при обемна скорост на газовия поток в адиабатичния слой  $8740 \text{ h}^{-1}$ . Установено е, че:

1. Използването на адиабатичен слой позволява повишаване на общата степен на превръщане на метанола над 98,0 % при селективност над 92 %. Съдържанието на остатъчен метанол във формалина при тези условия не надвишава 0,5%, а разходът на метанол за производството на тон 37 % формалин е под 435 кг.
2. Изследването показва, че значимо вторично окисление на формалдехида в адиабатичния реактор започва при сравнително ниски температури – 230 – 240°C. Това налага внимателна оценка на граничните условия, в рамките на които загубите от този нежелан процес се компенсират от нарастване общата степен на окисление на метанола и подобряване качеството на крайния продукт.
3. Границите на приложимост на адиабатичния слой зависят в голяма степен от състава на постъпващата в него газова смес. Нарастването на съдържанието на метанол стеснява тези граници, като при концентрация над 1,5 % процесът става икономически неизгоден.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. I. Millar, T. Q. Dam, WO Patent № 01/30492 A<sub>1</sub> (2001);
2. Ph. Corty, H. Ajot, B. Delmon, US Patent № 6331503B<sub>1</sub>, (1979);
3. K. Ivanov, Appl. Cat., 116, p. 1, (1994);
4. К. Иванов, Патент на Република България № 60779, (1997).

