

Алиев Г.С²., Абасова У.А¹.,
Рустамлы Х.М²., Ахмедова И.В².

(Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева НАНА)

ОПТИМИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ

В течении ряда лет в Институте Катализа и Неорганической Химии ведутся оригинальные работы по исследованию газофазных процессов окисления алифатических спиртов на модифицированных природных цеолитах. Отличительными чертами исследуемых процессов являются высокие выходы целевых продуктов при высокой селективности, а также простота их технологического оформления, создающих хорошую перспективу для широкого внедрения этих процессов в промышленность /1-2/.

Одним из таких реакций является процесс газофазного окисления метанола в муравиную кислоту на Pd⁺²-содержащем цеолитном катализаторе. По данным лабораторных исследований была разработана кинетическая модель процесса /3/. Ее адекватность подтверждена проведением статистического анализа модели и постановкой дискриминирующих экспериментов на лабораторной установке. Объем реакционной зоны в использованном реакторе составлял 6 см³. Для оценки полученной модели в случае реакторов большого объема дальнейшие экспериментальные исследования процесса были выполнены на автоматизированной опытной установке, сопряженной с персональным компьютером (ПК) и содержащий металлический реактор объемом 250 см³.

С учетом данных лабораторных исследований на первом этапе были поставлены эксперименты для нахождения оптимальной области протекания процесса. На этом этапе было применено разработанное программное обеспечение, реализующая различные алгоритмы оптимального планирования эксперимента. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в стационарной области активности катализатора. В качестве управляемых параметров установки была выбрана: температура реактора – T , скорость подачи метанола $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$, скорость подачи кислорода V_{O_2} , скорость подачи азота V_{N_2} , мольное соотношение methanol:oxygen:nitrogen. Для исследования нулевые уровни и интервалы варьирования управляемых параметров были приняты равными соответственно

$$75 \leq T \leq 135^\circ\text{C};$$

$$900 \leq V \leq 3200 \text{ h}^{-1};$$

$$0,13 \leq P_{\text{O}_2} \leq 0,6 \text{ atm};$$

$$0,09 \leq P_{\text{CH}_3\text{OH}} \leq 0,43 \text{ atm},$$

$\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2 - 1:1:2$, P_{O_2} и $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ - парциальные давления кислорода и муравьиной кислоты соответственно. Эксперименты были поставлены и проведены в соответствии с избранным ротатабельным центрально-композиционным планом /4/. После их проведения в ПК вводились значения функции отклика W – величина скорости образования муравьиной кислоты с использованием данных хроматографических анализов продуктов реакции. Оптимальная величина скорости образования муравьиной кислоты 45.5% достигается при температуре 110° , мольном соотношении methanol:oxygen:nitrogen – 1:1:2. Контрольные эксперименты, поставленные при найденных значениях управляемых параметров, приводят к величине $W_{\text{Ф.А.}}$ – находящейся в близком согласии с данными оптимизации.

В найденной оптимальной области протекания процесса был поставлен ряд экспериментов с использованием различных размеров гранул каталитической системы. Эксперименты проводились со следующими размерами гранул катализатора: 0,25-0,63 мм. Результаты показали, что скорость образования муравьиной кислоты с изменением размера гранул катализатора не меняется. Это указывает на отсутствие влияния внутренне-диффузионных факторов на скорость процесса.

Для определения влияния внешне-диффузионного фактора на скорость протекания процесса были проведены опыты при оптимальных условиях с разными объемными скоростями реакции. При этом было установлено, что изменение ее скорости в интервале $850-3100 \text{ h}^{-1}$ не влияет на скорость образования целевого продукта. Последнее свидетельствует, что на процесс не оказывает влияние внешне-диффузионные факторы.

Были проведены исследования кинетических закономерностей в широких диапазонах варьирования управляемых параметров пилотной установки. Характер зависимостей скорости образования $W_{\text{Ф.А.}}$, селективности S и конверсии X процесса от управляемых параметров близок к аналогичным зависимостям, полученных на лабораторной установке и достаточно хорошо описывается теоретически. Расхождения между экспериментальными и теоретически найденными зависимостями не превышают 6 %, что подтверждает адекватность разработанной кинетической модели и при использовании реакторов большего объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.М., Меджидова С.М., Шахтактинский Т.Н., Гусейнов К.А. // Журнал «Химия и химическая технология». 2010. Том 53, вып.6, стр. 95-101.

2. A.M. Aliyev, E.M. Mammadov, Q.S. Aliyev, U.A.Abasova. Calculation of the reactor catalytic oxidation of methanol in formic acid on metal-containing zeolite catalysts/ CHISA-2012. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering. P3.1 Serial number 0004. Full text.

3. Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Majidova S.M., Huseynov K.A. XIX International Conference on Chemical Reactors Chem-reactor-19, Vienna, Austria, 2010. PP-II-1/CD, стр.336-337.