

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.664.1:66.094.3.097:66.097.3

Авіна С.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Гринь Г.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Дейнека Д.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

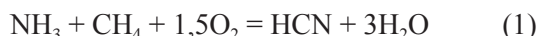
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ГАЗОВОЇ СУМІШІ НА СИНТЕЗ ЦІАНІСТОГО ВОДНЮ

У статті представлені основні результати досліджень щодо впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню окиснювальним амонізом метану. Встановлено, що за пониженого вмісту одного з реагентів у початковій газовій суміші після реактора синтезу ціаністого водню в контактному газі присутня значна кількість компонентів суміші, що не прореагували. Виявлено, що ступінь перетворення реагентів на ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їх співвідношення у вихідній суміші. Доведено, що максимальний ступінь перетворення аміаку та метану досягається за співвідношення компонентів повітря / (аміак + метан) в реакційній суміші, що дорівнює 3,1-3,2. Представлені дані впливу одного із компонентів вихідної реакційної суміші, а саме водню на вихід цільового продукту. Встановлено, що оптимальне значення кількості водню у вихідній газовій суміші має бути не більше 3,5%. Отримані результати досліджень можна використовувати на сучасних хімічних підприємствах для оптимізації процесу отримання ціаністого водню.

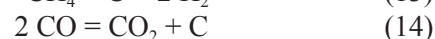
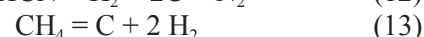
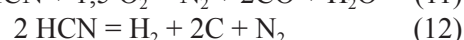
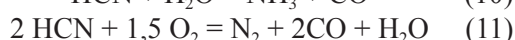
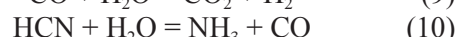
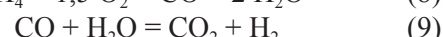
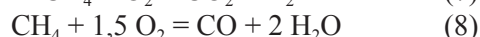
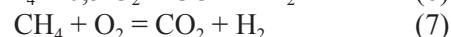
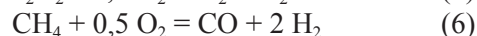
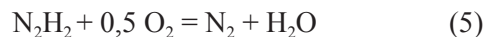
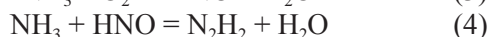
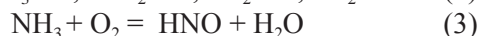
Ключові слова: ціаністий водень, синильна кислота, каталізатор, водень, синтез.

Постановка проблеми. Ціаністий водень є одним із найважливіших напівпродуктів, що використовуються для виробництва ряду хімічних речовин: акрилонітрилу, метіоніну, гліцину, хлорціану, ціаніду натрію, ціаніду калію та інших речовин [1, с. 1534 ; 2, с. 4; 3, с. 11; 4, с. 232; 5; 6].

Найпоширенішим промисловим способом отримання ціаністого водню є каталітичне окиснення аміаку, метану і кисню на платиновому каталізаторі під час проведення процесу синтезу за високих температур [1, с. 1524; 7, с. 104; 8, с. 334]. Реакція протікає без підведення тепла ззовні і описується наступним рівнянням (1):



Основна реакція синтезу ціаністого водню супроводжується рядом побічних реакцій (2–15), що приводить до зменшення виходу основного продукту та забруднення реакційного газу після реактора синтезу:



Внаслідок протікання побічних реакцій (2–15) збільшується витрата аміаку і метану, а також в контактних газах, крім ціаністого водню і вихідних газів, що не прореагували (метану, аміаку, кисню, азоту), містяться оксид вуглецю (II), оксид вуглецю (IV), дігідрид діазоту, пари води, вуглець і водень. Особливо не бажаним є вуглець, що утворюється в процесі розкладання нестійких в умовах синтезу вуглеводнів за реакціями (13–14) [9, с. 28].

Як видно із реакції отримання ціаністого водню (1), мольні співвідношення компонентів

початкової суміші повинні бути 1:1:1,5. Однак на практиці це відношення не дотримується і може коливатися в різних межах. Тому дослідження впливу початкової газової суміші на синтез ціаністого водню є важливим і актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найбільша кількість публікацій з отримання ціаністого водню (HCN) методом Андрусова припадає на 70–80 роки ХХ століття, коли HCN застосовувався для отримання акрилонітрилу. У наступні роки публікації з отримання ціаністого водню різко скоротилися. За останні 10–15 років з кінетики і механізму окиснювального амонілізу метану практично немає, а що стосується впливу водню на отримання ціаністого водню в літературних джерелах фактично відсутні.

У роботі вказується [10] на можливість досягнення виходу ціаністого водню під час співвідношення парціальних тисків метан/аміак як 1,6:2, з іншого боку автор вказує на неможливість досягнення 46% виходу ціаністого водню при метан/аміак = 1,5–2,0 моль/моль.

Авторами роботи [11, с. 2303] встановлено, що максимальний вихід ціаністого водню досягається за умови початкового складу, близького до стехіометричного (аміак – 10,92% об., метан – 10,92% об., решта – повітря), при цьому вихід продукту досягає 68%.

Якщо розглянути цільову реакцію отримання ціаністого водню за рівнянням (1), можна зробити висновок про відсутність будь-якого впливу водню на його вихід. Однак автори [12, с. 1766] зазначили, що водень негативно впливає на синтез HCN. Це зумовлено тим, що водень взаємодіє з платиною, що є основою каталізатора, утворюючи легкосублімовані гідриди, випаровування яких приводить до беззворотних втрат платини, а також зменшується механічна міцність платинових сіток внаслідок впливу гідродинамічних характеристик газового потоку.

Наявність оптимальної концентрації водню в контактному газі виробництва ціаністого водню описано в роботі [13]. Запропоновано проводити синтез за мольного співвідношення $H_2:CH_4 = 0,03-0,2$, причому оптимальний вихід HCN становить 69–72%. Максимальний вихід ціаністого водню може бути отримано за мольного співвідношення $H_2:CH_4 = 0,1$ внаслідок варіювання інших параметрів синтезу в широкому діапазоні.

Авторами в роботі [14, с. 15] встановлено, що під час додавання невеликих кількостей водню до початкової газової суміші за співвідношення $(CH_4+NH_3)/O_2=2$ збільшувалася ступінь пере-

творення аміаку до 82%, тоді як селективність за метаном майже не змінювалася. Однак збільшення виходу ціаністого водню з додаванням водню супроводжувалося зменшенням конверсії аміаку. Тому додавання надлишкової кількості водню в початкову газову суміш буде корисна тільки тоді, коли аміак відділяють від потоку цільового продукту і повертають назад до реактора.

Таким чином, аналіз літературних джерел показав, що сьогодні недостатньо вивчено процес отримання ціаністого водню окиснювальним амонізізом метану на платиноїдному каталізаторі, а саме вплив компонентів початкової газової суміші. Тому ці дослідження з підвищення виходу цільового продукту є важливим науково-технічним завданням.

Постановка завдання. Мета дослідження полягала у встановленні впливу співвідношення початкової газової суміші та концентрації водню на вихід ціаністого водню.

Для досягнення цієї мети було поставлено наступне завдання: встановити залежність впливу співвідношення компонентів газової суміші на вихід ціаністого водню; вивчити вплив водню під час додавання його у вихідну суміш на вихід ціаністого водню.

Виклад основного матеріалу дослідження. З практики роботи реального виробництва відомо, що відсутній будь-який один технологічний параметр, зміна якого визначає ефективність синтезу ціаністого водню в цілому. Це дозволяє припустити, що процес окиснювального амонілізу метану можна розглядати як складну систему, яка характеризується впливом всієї сукупності технологічних параметрів на вихід ціаністого водню.

Дослідження впливу складу початкової газової суміші на утворення ціаністого водню проводились в лабораторному проточному реакторі на 8 в'язаних платиноїдних сітках, наступного складу, % мас.: Pt–90, Rh–10. Температура процесу коливалась в межах 900–1000 °С.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші (метан, аміак, повітря) на ступінь перетворення аміаку на ціаністий водень показано на рис. 1. Із аналізу даних видно, що за збільшення співвідношення повітря / (аміак+метан) до 3,15–3,25 відбувається підвищення ступеня перетворення аміаку на ціаністий водень до 68–72%.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші на ступінь перетворення метану показано на рисунку 2.

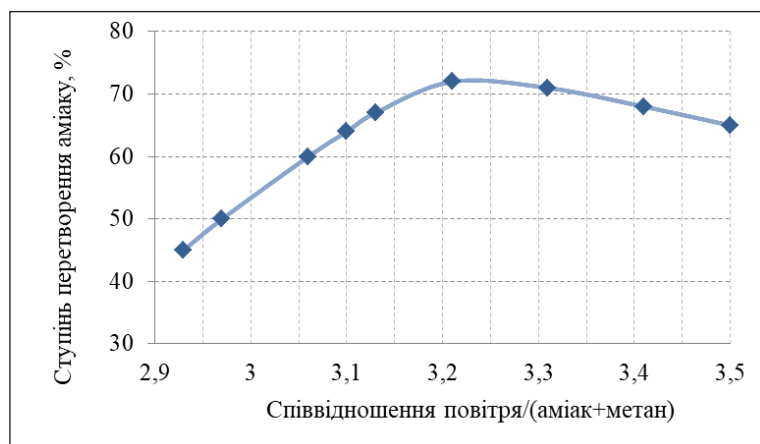


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення аміаку від співвідношення повітря / (аміак+метан) в реакційній суміші

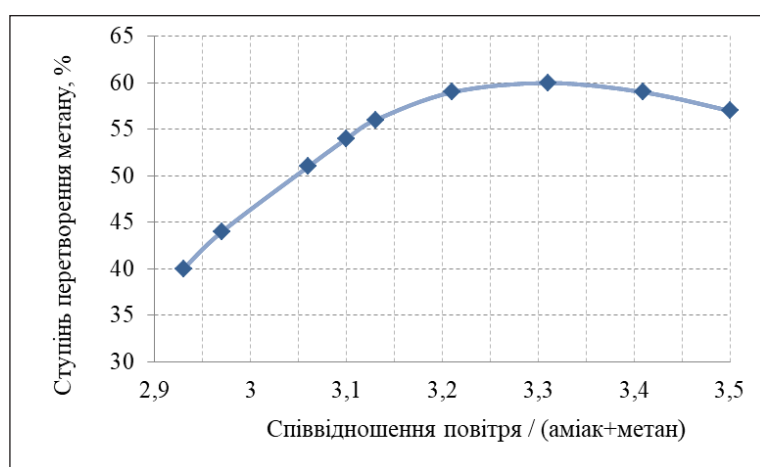


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення метану від співвідношення повітря / (аміак+метан) в реакційній суміші

Графічний аналіз даних показує, що за співвідношення компонентів повітря / (аміак+метан) в реакційній суміші, що дорівнює 3,11, ступінь перетворення метану складає 54%, а за збільшення співвідношення до 3,15–3,25 ступінь перетворення метану максимальний та становить 60%.

Суттєве збільшення концентрації одного із реагентів початкової суміші є недоцільним, тому що починається проросок метану, який не прореагував, це приводить до утворення вуглецю (див. реакцію 13–14) на поверхні платиноїдного катализатора. У ході цього платинові сітки завуглецьовуються або блокуються вуглецем і тим самим падає їх селективність. Крім того, за зниженого вмісту одного із реагентів у початковій газовій суміші присутня більша кількість небажаних продуктів у отриманому газі. Таким чином, ступінь перетворення реагентів на ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їхнього співвідношення.

Аналіз отриманих даних щодо ступеня перетворення початкових компонентів суміші на цільовий продукт вказує на те, що визначити кінетичні характеристики утворення ціаністого водню можна буде тільки в тому разі, якщо вдасться розділити участь одного і того ж компонента в декількох послідовних і паралельних реакціях.

Нами проведені дослідження щодо впливу додаткової кількості водню у початковій газовій суміші. Для виявлення впливу вмісту водню в реакційному газі на вихід HCN були проведені експерименти, в яких до початкової суміші додавали водень в кількості 2–5% об. Ці дані представлені на рисунку 3.

Аналіз даних (рис. 3) щодо впливу водню на ступінь утворення ціаністого водню показав, що максимальний вихід ціаністого водню (приблизно 83%) досягається за вмісту водню в початковій газовій суміші не більше 3,5% об. Зниження виходу ціаністого водню зі збільшенням концентрації водню можна пояснити високою швидкістю реакції останнього з киснем, внаслідок чого збільшується концентрація парів води в газовій суміші. Додавання водню збільшує селективність ціаністого водню за рахунок зниження окиснення аміаку і метану, що забезпечує

більш повне протікання реакції отримання ціаністого водню.

Проведені дослідження щодо впливу співвідношення водень / метан у реакційній суміші на вихід ціаністого водню. Отримані експериментальні дані впливу водню на вихід HCN наведено на рис. 4.

З рисунку 4 видно, що оптимальний вміст водню становить 0,25–0,3 моль на 1 моль метану в вихідній реакційній суміші. Однак зниження цього показника до 0,23 приводить до зменшення виходу ціаністого водню до 66%, а збільшення співвідношення до 0,37 приводить до зниження виходу ціаністого водню до 60%, що є недоцільно з точки зору економіки.

Позитивний вплив водню на кінетику утворення ціаністого водню, на нашу думку, пояснюється гальмуванням реакцій взаємодії метану з водою і метану з киснем, а також інших реакцій, за яких утворюється водень. Зміщення цих вза-

емодій вліво призводить до того, що велика частина метану бере участь в утворенні ціаністого водню. Однак забезпечення помітного надлишку водню можливо лише під час роботи на газі, збагаченому аміаком, оскільки водень істотно розширює зону вибухо-небезпечності метан-аміак-повітряної суміші.

Висновки. Таким чином, у результаті проведених досліджень було встановлено, що співвідношення компонентів повітря / (аміак+метан) повинно бути 3,1–3,2, при цьому вихід цільового продукту ціаністого водню може досягати 72%. Проведені дослідження впливу вмісту водню у вихідній газовій суміші на вихід ціаністого водню показали, що максимальний вихід ціаністого водню досягається 83% за умови концентрації водню 3,0% об. Установлено, що водень за механізмом не впливає на утворення ціаністого водню, але цей компонент дозволяє частково зменшити термоліз метану і тим самим збільшити його частку, що йде на утворення ціаністого водню. Це знижує ступінь заугльцювання поверхні платиноїдного каталізатора, що сприяє збільшенню терміну його роботи і підвищує вихід цільового продукту.

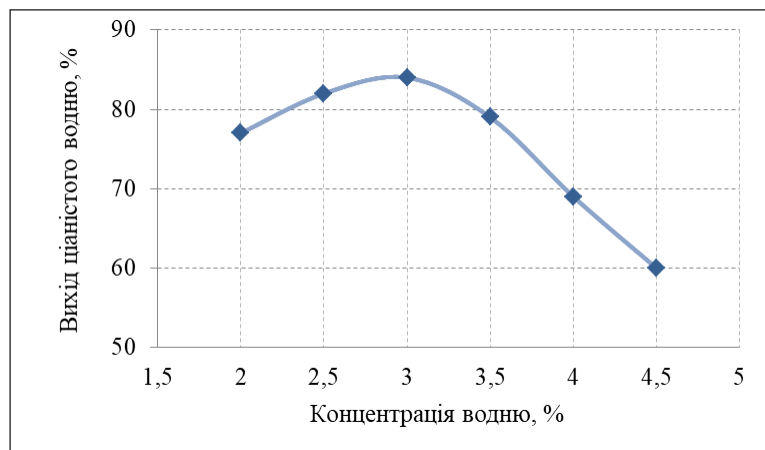


Рис. 3. Залежність виходу ціаністого водню від концентрації водню в реакційній суміші

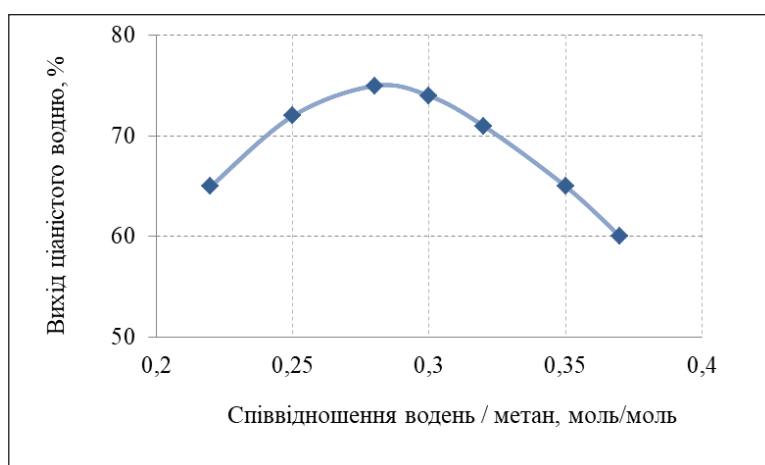


Рис. 4. Залежність виходу ціаністого водню від співвідношення водень / метан в реакційній суміші

Список літератури:

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ленинград, 1974. 768 с.
2. Латышова С.Е., Рудакова Т.П. Изучение процесса получения цианистого натрия как промежуточного продукта в синтезе метионина. *Молодой учёный*. 2016. № 23 (127). ч. 1. С. 4–6.
3. Обзор рынка цианида натрия в СНГ. Москва, 2017. 115 с.
4. Авина С.И. Пути повышения качества цианистого натрия. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)*: збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця 27–29 березня 2018 р.). Вінниця, 2018. С. 232.
5. Способ получения гранулированного цианида щелочного металла и полученный этим способом гранулят цианида щелочного металла: пат. 2201895 Россия. № 98101812/12, заявл. 10.01.2000; опубл. 10.04.2003, бюл. № 10.
6. Process for producing hydrocyanic: пат. US 8,574,530 B2. № 12/865,873; заявл. 20.03.2009; опубл. 05.11.2013.
7. Бобков С.С., Смирнов С.К. Синильная кислота. Москва, 1970. 176 с.
8. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія зв'язаного азоту. / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, Г.І. ГРИНЬ та ін.; под. ред. О.Я. Лобойко. Харьков, 2007. 536 с.
9. Авина С.І., Гринь Г.І., Школьнікова Т.В. Дослідження впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню. *Вісник НТУ «ХП»*, Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків : НТУ «ХП». 2018. № 39 (1315). С. 27–30.
10. Получение синильной кислоты : пат. 296565 Япония : 15M31 заявл. 18.04.53; опубл. 15.10.54.

11. Гринь Г.И., Трусов Н.В. Влияние состава исходной газовой смеси и нагрузки по ней на выход цианистого водорода, образующегося при окислительном аммонолизе метана *Журнал прикладной химии*. 1992. Т. 65. № 10. С. 230–2305.
12. Ададунов И.Е. Замечание по поводу статьи Н.А. Фигуровского «К вопросу о причинах потерь платиновой сетки». *Журнал прикладной химии*. 1936. Т.9. №. 10. С. 1766–1769.
13. Получение синильной кислоты : пат. 4942799 Япония : С 01 В 3/02 заявл. 23.01.66; опубл. 20.03.67.
14. Bodke A.S., Olschki D.A., Schmidt L.D. Hydrogen addition to the Andrussow process for HCN synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 201. P. 13–22

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА СИНТЕЗ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

В статье представлены основные результаты исследований по влиянию состава исходной газовой смеси на образование цианистого водорода окислительным аммонолизом метана. Установлено, что при пониженном содержании одного из реагентов в начальной газовой смеси после реактора синтеза цианистого водорода в контактном газе присутствует значительное количество непрореагировавших компонентов смеси. Выявлено, что степень превращения реагентов в цианистый водород зависит не только от начальной концентрации, а также и от их соотношения в исходной смеси. Доказано, что максимальная степень превращения аммиака и метана достигается при соотношении компонентов воздух / (аммиак+метан) в реакционной смеси, равном 3,1–3,2. Представлены данные по влиянию одного из компонентов исходной реакционной смеси, а именно водорода на выход целевого продукта. Установлено, что оптимальное значение количества водорода в исходной газовой смеси должно быть не более 3,5%. Полученные результаты исследований можно использовать на современных химических предприятиях для оптимизации процесса получения цианистого водорода.

Ключевые слова: цианистый водород, синильная кислота, катализатор, водород, синтез.

RESEARCHES OF INFLUENCE OF COMPOSITION OF THE GAS MIXTURE ON THE SYNTHESIS OF CYANIDE HYDROGEN

In the article the basic results of researches are presented on influence of composition of initial gas mixture on formation of hydrogen cyanide by the oxidative ammonolysis of methane. It is established that at low content of one of the reactants in the initial gas mixture after the reactor for the synthesis of hydrogen cyanide in the contact gas has a significant number of unreacted components of the mixture. It was revealed that the degree of conversion of reagents into hydrogen cyanide depends not only on the initial concentration, but also on their ratio in the initial mixture. It is proved that the maximum degree of conversion of ammonia and methane is achieved when the ratio of air / (ammonia + methane) in the reaction mixture is 3.1-3.2. The data on the effect of one of the components of the original reaction mixture, namely of hydrogen on the yield of the target product. It is established that the optimal value of the amount of hydrogen in the source gas mixture should be not more than 3.5%. The results obtained can be used in modern chemical enterprises to optimize the process of obtaining hydrogen cyanide.

Key words: hydrogen cyanide, hydrocyanic acid, catalyst, hydrogen, synthesis.