

电解银催化剂 在甲醛生产中的应用

复旦大学化学系物理化学组 编著

4.12

纺织工业出版社

电解银催化剂在甲醛 生产中的应用

复旦大学化学系物理化学组 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书着重介绍了电解银催化剂在甲醛生产中的应用原理、反应条件的选择以及工艺计算方法和计算图表的应用，对电解银催化剂的制备及其质量鉴定也作了适当介绍。

本书可供化工厂和维尼纶厂甲醛车间的工人、技术人员使用，也可供化工、化学纤维专业的科研人员、高等院校师生参考。

电解银催化剂在甲醛生产中的应用

复旦大学化学系物理化学组 编著

纺织工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张: 2 $\frac{8}{16}$ 字数: 46千字

1978年9月 第一版第一次印刷

印数: 1—6,500 定价: 0.18元

统一书号: 15041.1007

<限国内发行>

前 言

电解银催化剂是我校根据生产甲醛所用催化剂的要求，独立自主地研制成功的。目前，这种催化剂已应用于实际生产，使我国甲醛生产达到高效低耗的新水平。

生产实践表明，我国自制的电解银催化剂是甲醛生产中性能较好的催化剂，它与甲醛生产原用的浮石银催化剂比较，具有如下优点：

1. 电解银催化剂制备方法简便，再生容易，无有害气体发生，有利于改善工人的劳动生产条件，提高贵金属银的回收率。例如，按万吨规模的甲醛生产厂估算，改用电解银催化剂后，每年可节约金属银 25 公斤。

2. 电解银催化剂的使用寿命，直至目前已超过四个月。

3. 用电解银作催化剂，由甲醇制取甲醛的反应温度可降低七、八十度，反应产率和选择性显著提高。如万吨规模甲醛生产厂使用电解银催化剂，每年可节约原料甲醇五百余吨。

4. 电解银催化甲醇制甲醛新工艺，具有上马快，推广容易的特点。换言之，采用电解银催化剂后，现有甲醛生产的工艺流程、操作控制、水电汽供应和安全设施等均无重大改动，只需根据新催化剂的特点，对个别设备进行适当的改革和将工艺条件作必要的调整，就可投产。

为了便于电解银催化甲醇制甲醛新工艺在全国推广，使

我国甲醛生产赶超国际先进水平，我们在前阶段扩大试生产的基础上，编写了《电解银催化剂在甲醛生产中的应用》这本通俗读物。由于我们水平有限，编写中难免会有缺点错误，望读者批评指正。

本书编写过程，得到上海溶剂厂，苏州助剂厂，北京维尼纶厂和纺织工业部化纤局等单位的领导、技术人员和工人的积极支持和帮助，谨向他们致以无产阶级的革命敬意！

复旦大学化学系物理化学组

目 录

第一章 甲醛生产概述	(1)
第一节 生产原理	(1)
第二节 工艺流程	(3)
第二章 电解银催化剂	(5)
第一节 电解银催化剂的制备原理	(5)
一、电解装置	(5)
二、银的电解提纯原理	(6)
三、电解电流密度的影响	(8)
四、银的电解分散	(9)
五、电解液中杂质金属离子浓度的影响	(10)
六、电解银的热处理和造粒	(12)
第二节 电解银催化剂的质量鉴定	(13)
一、鉴定操作步骤	(13)
二、分析方法	(15)
三、数据处理和结果计算	(18)
第三章 电解银催化甲醇制甲醛反应条件的选择	(20)
一、反应温度	(21)
二、原料气的氧醇分子比	(25)
三、原料气中甲醇与水蒸气的配料浓度	(28)
四、空速	(30)
五、原料气纯度	(33)
第四章 甲醛生产现有设备的改革和反应器操作	(35)
第一节 现有设备的改革	(35)

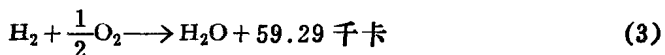
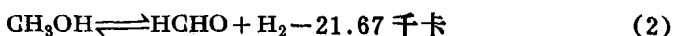
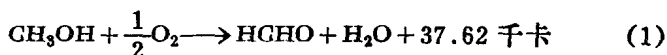
第二节 反应器操作	(39)
一、开车前的准备工作	(39)
二、点火	(40)
三、正常操作	(44)
第五章 计算示例	(46)
一、反应器的物料衡算	(46)
二、反应器的热量衡算	(49)
三、空速和接触时间的计算方法	(55)
第六章 计算图表的应用	(57)
一、氧醇比计算图及其应用	(57)
二、甲醇配料浓度计算图及其应用	(59)
三、单耗与产率对照表	(62)
四、尾气中水蒸气含量计算	(64)

第一章 甲醛生产概述

第一节 生产原理

以甲醇为原料制取甲醛，按工业生产所用催化剂的类型不同可分为两种方法。一种是用金属银为催化剂，简称银法。使用这种方法时，甲醇在原料混合气中的操作浓度高于爆炸区上限(大于36%)，即在甲醇过量的情况下操作；由于反应时氧气不足，反应温度又较高，所以脱氢和氧化反应同时发生。另一种是以金属氧化物作为催化剂，例如铁、钼、钒等的氧化物，简称为铁钼法。此法是在空气-甲醇混合气中甲醇浓度低于爆炸区的下限(小于6.7%)，即在含有过量空气的情况下操作；由于空气过剩，甲醇几乎全部被氧化。铁钼法的优点是反应温度较低，副反应少，产率高；但其缺点是设备庞大，动力消耗较大。银法的优点是工艺成熟，设备和动力消耗均比铁钼法小，缺点是反应产率较铁钼法低。

目前国内甲醛生产绝大部分采用银法。当甲醇、空气和水蒸气的原料混合气进入反应器，在银催化剂上发生催化作用而生成甲醛时，其主要反应是氧化脱氢反应：

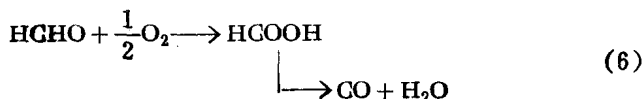
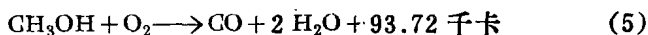
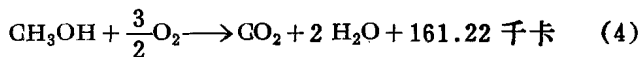


甲醇氧化反应(1)在200℃左右开始进行,因此经预热进入反应器的原料混合气,必须用电热丝加热点火。当催化床温度升至200℃左右,反应(1)开始缓慢进行,它是一个放热反应,放出的热量使催化床温度逐渐升高,随着温度的升高,又使氧化反应(1)不断加快,所以,点火后催化床的温度升高是非常迅速的。

甲醇脱氢反应(2)在低温时几乎不进行,当催化床温度达600°C左右,反应(2)成为生成醛的主要反应之一。脱氢反应是一个吸热反应,故反应(2)的发生,对控制催化床的温度升高是有利的。脱氢反应又是一个可逆反应。所谓可逆反应就是甲醇脱氢生成醛的同时,甲醛与氢也可向生成甲醇的方向进行,这类反应在化学反应式中用符号“ $\rightleftharpoons$ ”表示。当原料混合气中的氧与脱氢反应生成的氢化合为水〔见反应(3)〕时,可使脱氢反应不断向生成甲醛的方向移动,从而提高了甲醇的转化率。

反应(1)与反应(3)所放出的热量,除抵偿反应(2)所需的热量、反应气体升温 and 反应器向周围环境所散去的热量外,尚有多余,因此生产上不仅不需外界供热,而且还必须在原料混合气中引进水蒸气,利用水蒸气的升温带热作用,将多余的热量从反应系统中移去,使反应能正常进行下去。

此外，在反应器中还发生下列副反应：



反应(4)是甲醇的完全燃烧，反应(5)是甲醇的不完全燃烧，它们都消耗了甲醇并又放出大量反应热，而得不到产品甲醛；反应(6)是甲醛的氧化，将产物甲醛深度氧化成对设备有害的甲酸或继续分解为一氧化碳从塔顶排放掉。这些副反应的存在都要降低反应产率，因此工业生产上通过控制一定的反应条件，尽可能减少以上副反应的发生。

第二节 工艺流程

由甲醇制甲醛的工艺流程如图 1 所示。原料甲醇用泵经过滤器连续送至高位槽，自高位槽以一定流量进入蒸发器。同时在蒸发器底部由鼓风机送入一定量的空气。蒸发器温度控制在 $42\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。甲醇经蒸发后再通入一定量的水蒸气，以

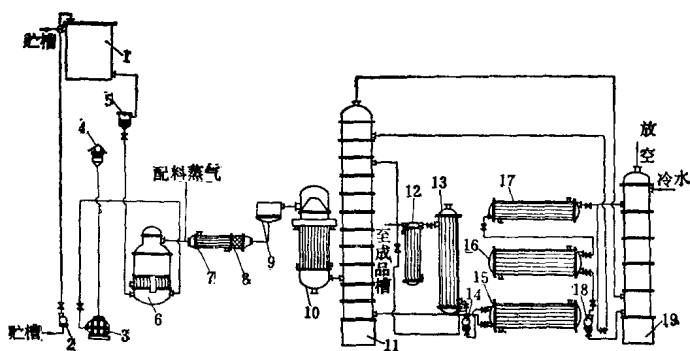


图 1 甲醛生产工艺流程示意图

- 1—甲醇高位槽 2—甲醇泵 3—鼓风机 4—空气过滤器
5—甲醇过滤器 6—蒸发器 7—预热器 8—阻火器 9—过滤器
10—氧化器 11—吸收一塔 12、13—冷却器 14—循环泵
15、16、17—冷却器 18—循环泵 19—吸收二塔

控制氧化器内温度。甲醇、空气、水蒸气的混合气在过热器中过热到 $105\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。经阻火器、过滤器进入反应器。反应在 $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 温度下进行，在催化剂的作用下，大部分甲醇转化为甲醛。为控制副反应的发生并防止甲醛分解，转化后的气体经列管冷却器被骤冷到 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，然后进入第一吸收塔将大部分甲醛吸收，未吸收的气体，自塔顶进入第二吸收塔底部，一定量的冷却水自第二塔顶加入，由第二塔底采出稀甲醛溶液，打入第一塔顶做吸收剂，二塔的部分吸收液，分别经冷却器在二塔内循环吸收；自一塔循环液中取出含一定浓度的甲醛即为产品。

第二章 电解银催化剂

国内银法所采用的浮石银催化剂是五十年代从国外引进的。这种催化剂制备工序繁杂，劳动强度大，高温处理时放出大量有害气体，影响工人健康。又由于该催化剂活性较低，原料甲醇的单耗较高，不能适应生产发展的需要。我国自己研制成功的电解银催化剂，制备简便，高温处理时没有有害气体产生，有利于改善工人的劳动条件。而且此催化剂还具有催化活性高，再生容易，银回收率高等优点。因此用电解银催化剂代替浮石银催化剂，可以降低原料甲醇的单耗，使甲醛生产达到高效低耗的新水平。

第一节 电解银催化剂的制备原理

甲醇在电解银催化剂上进行的氧化脱氢反应是一个复杂的化学过程。反应的速度及反应的选择性等，与催化剂的杂质含量及催化剂的表面状态都有关系。因此，在电解制备时，要寻找一定的工艺流程，使银块提纯和分散。同时，由于催化反应是在 $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 较高温度下进行的，因而制得的催化剂须经热处理使其具有一定的热稳定性。

一、电解装置

电解银催化剂用电解方法制得。电解装置如图 2 所示。

电解装置由阳极、阴极、电解液、隔膜和电解槽五个部分组成。当电解装置接通外电源时，阳极上发生氧化作用，金属银放出电子(e)变成银离子(Ag^+)跑到电解液中，

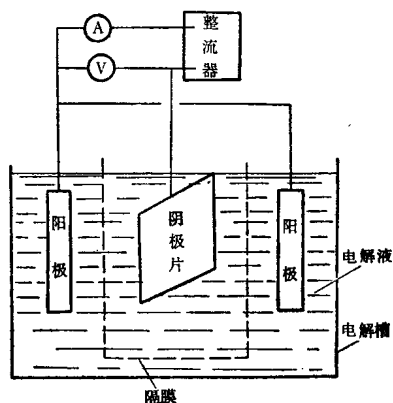
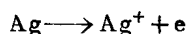
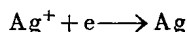


图 2 电解装置

①—安培表 ②—伏特表 隔膜—锦纶布
阳极—原料银(含银量 99.9%) 阴极—
纯银板 电解液—含 0.02 N 硝酸的 5% 硝
酸银溶液



同时阴极上发生还原作用，电解液中银离子得到电子还原成金属银，在阴极板上析出：



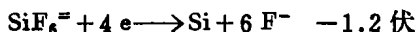
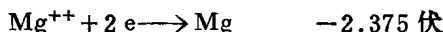
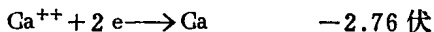
因此，电解时金属银就不断从阳极银块上跑到阴极银板上，再用机械方法把阴极上析出的银刮下来，就得到提纯和分散的电解银。然后，将此电解银经蒸馏水（或无离子水）洗

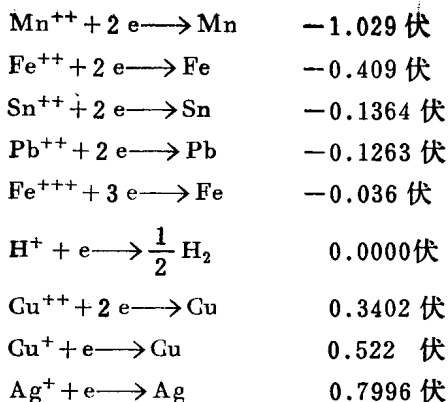
涤、烘干、高温热处理和造粒，就可得到待用的电解银催化剂。

二、银的电解提纯原理

通常原料银的含银量是 99.9%，光谱分析结果表明，其中还含有硅、铁、铅、铜、锰、锡、钙、镁、铝等杂质。因此电解提纯时，需要控制一定的条件，使阴极上只有银能析出，而尽量排除其它杂质。

大家知道，在电解液中，当离子的活度为 1 时，各种离子在电极上析出所需要的理论电位为：





事实上电解液中的金属离子和氢离子的活度是小于 1 的。如上所述，我们规定电解液为含 0.02 *N* 硝酸的 5% 硝酸银溶液，可算得此电解液中的 Ag^{+} 浓度为 0.3 克离子/升， H^{+} 浓度为 0.02 克离子/升。

在此电解条件下，当电解液温度为 25°C 时，阴极上析出金属的理论电位可用下式计算：

$$E = E_0 - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{1}{a}$$

式中 E_0 为上面列出的离子活度为 1 时金属离子析出的理论电位； n 为离子的价数； a 为离子的活度或有效浓度，即实际的离子浓度乘以活度系数，如 Ag^{+} 浓度为 0.3 克离子/升，从手册查到活度系数为 0.6，则 Ag^{+} 活度 $a = 0.3 \times 0.6 = 0.18$ ，因此可算得电解条件下 Ag^{+} 的理论析出电位为：

$$E = 0.7996 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{1}{0.18} = 0.7557 \text{ 伏}$$

同样，从手册查到 H^{+} 浓度为 0.02 克离子/升时活度系数为 0.871，代入上式可算出电解条件下 H^{+} 析出的理论电位为：

$$E = 0 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{1}{0.02 \times 0.871} = -0.104 \text{ 伏}$$

一般地说，金属离子析出的理论电位越高，越容易在电极上析出。由于在电解时，电解液中杂质金属离子的浓度极小，它们析出的理论电位比上面所列的还要低，因此只要控制一定的电解条件，就可以做到在阴极上析出的只有金属银，而其他杂质金属被排除，从而达到了电解提纯的目的。

三、电解电流密度的影响

要达到电解提纯的目的，必须控制一定的电解条件，这主要是指控制电解的电流密度。所谓电流密度是单位阴极表面积上所通过的电流。因此要使金属离子在阴极上析出，必须外加电能，换言之，需通过一定的电流。在这种情况下，金属离子在电极上析出的实际电位等于理论电位与附加电位之和。此附加电位通常称为过电位，均为负值。过电位绝对值的大小与所通过的电流大小(或电流密度大小)密切相关，电流越大，过电位绝对值也越大，金属离子的析出速度也随着电流密度的增大而加快。因此当电流密度增大时，银的析出速度加快。此时银离子的过电位的绝对值变大，银离子在电极上析出的实际电位变小。当电流密度增加到某一极限值时，银的析出速度不再增加，这时的电流密度叫做银析出的极限电流密度。如果电流密度超过此极限值，银的析出速度并不加快，而银离子析出的实际电位却继续减小。如电流密度继续增加，则银离子析出的实际电位可从正值变为负值，并越来越低，由上述理论电位数据知道，铜离子、氢离子和其他杂质的金属离子就要相继在阴极上析出。因此电解时，原则上只要控制电位，使阴极上只有银析出，就可以使银电解提纯。但是，实际上是控制电流密度，以阴极上不发生氢

气泡作为标志，此时，即使有微量的铜在阴极上析出，也不会影响电解银催化剂的性能，因为铜对甲醇同样有催化氧化作用。

那么，金属银的析出量与所通的电流大小和电解时间有什么关系呢？通常，在电流密度小于极限电流密度的情况下，每通入 1 安培电流电解 1 小时，理论上可得电解银 4.02 克。换言之，每通入 1 安培小时的电量能析出电解银 4.02 克。如果通入 100 安培小时（即通入 10 安培电流，电解时间 10 小时；或通入 20 安培电流，电解时间 5 小时），就能制得 402 克电解银。但是实际电解时，所用的电流密度往往大于极限电流密度，因此每通入 1 安培小时的电量，所得到的电解银就小于 4.02 克，这时：

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

银析出的极限电流密度可由下式近似算出：

$$\text{极限电流密度} = \text{实际电流密度} \times \text{电流效率}$$

四、银的电解分散

如上所述，控制一定的电流密度，可以使银得到电解提纯。然而，电解银催化剂除了纯度指标外，还需要有一定的分散度。即要求得到疏松的较大表面积的电解银。

通常，电解液中 Ag^+ 浓度、电解液温度、电解时电流密度以及电解液搅拌与否等，都对银的析出状况，如晶粒大小和分散度有直接关系，但是，在电解条件固定的情况下，析出银的分散度就决定于电流密度的大小，电流密度越大，析出的银越疏松，若电解时电极上同时有氢气泡发生，就能得较疏松较分散的电解银。

上面已提到，氢离子活度为 1 克离子/升时，氢离子在电

极上析出的理论电位为零伏,当电解液中含有 0.02 N HNO_3 时,氢离子析出的理论电位为 -0.104 伏。具体电解时,氢析出的实际电位是此理论电位和氢析出的过电位(负值)之和,也就是说氢析出的实际电位比理论电位还要低。从前面所列的数据知道,此时电解液中有铜、铁、铝、锡等离子,而且因连续电解而富集到一定浓度,这些杂质金属离子也可能在电极上析出,使电解达不到提纯的目的。

因此,为了得到较好的电解银催化剂,通常我们采用两步电解的方法。第一步电解(以后称为一次电解)时,用较小的电流密度达到提纯的目的。然后进行第二步电解(以后称为二次电解),在较大的电流密度下,使银进一步提纯,但此时主要是为了获得疏松的有较大表面积电解银催化剂。

然而,电流密度过大,当二次电解时银和氢同时在电极上析出,得到的海绵状银往往会将少量的电解液包在里面,不易用蒸馏水洗净,反而影响催化剂的纯度。所以我们控制二次电解的电流密度还是以不析出氢气为标志,此时制得的电解银为疏松的树枝状的结晶银,已经达到电解分散的目的。

当原料银的纯度较高,而且电解液使用不久,此时电解液中杂质金属离子的浓度非常小,我们认为不必采用两步电解法,而是直接按二次电解的条件一步法进行电解,以得到既符合纯度要求又有一定分散度的电解银催化剂。当将使用过程中沾污了较多杂质的回收银作为原料银再生制备电解银时,或电解液使用时间较长,里面含有的杂质金属离子已增加到一定浓度时,我们认为还是两步电解法为宜,以得到合乎要求的电解银催化剂。

五、电解液中杂质金属离子浓度的影响