



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42949 (13) A

(51) 7 B01J37/02, B01J25/50

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СРІБНОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД

(21) 2000063522

(22) 16.06.2000

(24) 15.11.2001

(33) UA

(46) 15.11.2001, Бюл. № 10, 2001 р.

(72) Бутенко Анатолій Миколайович, Савенков Анатолій Сергєєвич, Семченко Галина Дмитрівна, Русінов Олександр Іванович, Кряжева Марія Володимирівна, Рищенко Ігор Михайлович

(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

(57) Спосіб одержання срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід, модифікованого оксидами кремнію (IV) і алюмінію, узятими

в співвідношенні 6:1, що включає послідовне просочування гранул пемзи спочатку алюмосилікатним зольом, отриманим у результаті змішування тетраетилсилікату з водним розчином нітрату алюмінію з наступним сушінням протягом $24 \pm 0,1$ годин, потім відновленням сполук срібла на поверхні гранул пемзи формаліном, сушінням і прожарюванням при температурі $650 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом $2,5 \pm 0,1$ годин, який відрізняється тим, що алюмосилікатний золь модифікують сахарозою з масовою часткою 0,125-0,15%, а відновлення сполук срібла ведуть у розплаві карбаміду при температурі $140 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 40-60 хвилин.

Винахід відносять до способів одержання каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід.

Відомий спосіб [1] одержання каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід шляхом багаторазового просочування носія послідовно розчином солі срібла спочатку з масовою часткою 25-30%, потім із масовою часткою 35-40% і нарешті з масовою часткою 50-60% при температурі $20-25^\circ\text{C}$ і постійному перемішуванні з наступним прожарюванням отриманого продукту при температурі 600°C протягом 2-х годин. Готовий каталізатор містить срібло з масовою часткою 24-36%. Недолік цього способу полягає в необхідності багатократного повторення операції просочування, що призводить до досить сильного стирання носія і забруднення його компонентами поверхні каталізатора, внаслідок чого він швидко завуглецюється.

Відомий також спосіб [2] одержання каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід шляхом сумісного нанесення срібла, оксидів кремнію (IV) і алюмінію на носій. Нанесення здійснюють шляхом просочування пемзи зольом, отриманим змішуванням етилсилікату і водних розчинів нітратів алюмінію і срібла, із наступним сушінням і термообробкою при поступовому підвищенні температури від 450 до 850°C . Недолік зазначеного способу полягає в блокуванні часток срібла оксидами кремнію (IV) і алюмінію, яке у процесі каталізу утруднює доступ реагентів до поверхні срібла і ви-

кликає процеси завуглецювання (закоксування) каталізатора, у результаті чого відбувається падіння активності і селективності каталізатора при тривалій його експлуатації. Так після 300 годин роботи мольний вихід формальдегіду на такому каталізаторі знизився до 75%.

Найбільш близьким до запропонованого за технічною сутністю і досягненням ефекту є спосіб [3] одержання каталізаторів окисної конверсії метанолу у формальдегід, що включає нанесення сполук срібла, кремнію (IV) й алюмінію на пемзу шляхом послідовного просочування пемзи спочатку алюмосилікатним зольом, отриманим змішуванням етилсилікату і водного розчину нітрату алюмінію з наступним сушінням протягом $24 \pm 0,1$ годин, потім водним розчином аміачного комплексу оксиду срібла з наступним відновленням срібла на поверхні гранул пемзи формаліном, сушінням при перемішуванні і термообробкою при $650 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом $2,5 \pm 0,1$ годин.

Основним недоліком даного способу - прототипу є недостатня адгезія до носія-пемзи нанесених оксидів кремнію (IV) та алюмінію як модифікаторів, вкритих сріблом, із носієм-пемзою. Особливо це виявляється при регенерації каталізатора, що передбачає його механічне перемішування при розчиненні нанесеного срібла і при перенанесенні останнього на поверхню носія у вигляді нітрату срібла. У процесі механічного перемішування каталізатора, що регенерується, алюмосилікатна підложка, вкрита сріблом, що знаходиться на по-

(19) UA (11) 42949 (13) A

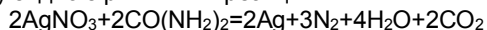
верхні пемзи, може стиратися і переходити у розчин нітрату срібла. При випаровуванні і наступному прожарюванні каталізатора на поверхні носія разом із сріблом з'являються вкраплення частинок алюмосилікатної матриці, яка відокремилася від поверхні пемзи. Це призводить, з одного боку, до часткового механічного блокування активних центрів срібла, що є неприпустимим при регенерації нанесених каталізаторів, наприклад, із зниженим вмістом срібла (із масовою часткою 14-16%). З іншого боку - неселективному окисненню метанолу на алюмосилікатній матриці, що відокремилася, тобто більш сильному завуглецюванню срібного каталізатора, а значить скороченню терміну його служби.

Метою винаходу є удосконалення способу одержання каталізаторів із зниженим вмістом срібла і продовження терміну їх використання шляхом проведення багаторазової регенерації.

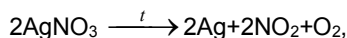
Технічний результат забезпечується тим, що в запропонованому рішенні, яке включає модифікування пемзи оксидами кремнію (IV) і алюмінію, узятими в співвідношенні 6:1, що включає послідовне просочування гранул пемзи спочатку алюмосилікатним зольом, отриманим у результаті змішування тетраетилсилікату з водним розчином нітрату алюмінію з наступним сушінням протягом $24 \pm 0,1$ годин, потім відновленням сполук срібла на поверхні гранул носія формаліном, сушінням і прожарюванням при температурі $650 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом $2,5 \pm 0,1$ годин, що відрізняється тим, що алюмосилікатний золь модифікують сахарозою з масовою часткою 0,125-0,15%, а відновлення сполук срібла ведуть у розплаві карбаміду при температурі $140 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 40-60 хвилин.

Позитивний ефект можна пояснити тим, що введення сахарози в алюмосилікатний золь знижує його в'язкість і, отже, дозволяє збільшити глибину проникнення алюмосилікатного золю у середину гранул пемзи і посилити міцність його зчеплення з носієм, зменшити число шпар останнього, як занадто малого, так і великого діаметрів. У протилежному випадку шпари великого діаметра можуть бути вкриті сріблом, тому що в'язкість розчину, нітрату срібла, менша за в'язкість алюмосилікатного золю. Внаслідок цього частина срібла практично не приймає участі в каталізі. З іншого боку, механічне блокування алюмосилікатним зольом занадто малих шпар запобігає неселективному окисненню в них метанолу.

Відновлення катіону срібла розплавом карбаміду згідно з рівнянням реакції:

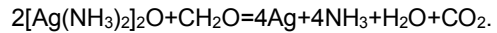


дозволяє, по-перше, провести формування активних центрів каталізатора в напівокислювальній атмосфері, тобто в тій атмосфері, у якій йому доведеться працювати, тому що процес каталітичного окиснення метанолу у формальдегід ведуть у співвідношенні $\text{O}_2:\text{CH}_3\text{OH}=0,38$. При термічному відновленні срібла, наприклад:



формування активних центрів відбувається у надто окислювальній атмосфері, бо воно супроводжується одночасним утворенням двох газів - сильних окисників. В той же час при відновленні срібла формаліном з аміачного комплексу оксиду срібла формування активних центрів каталізатора відбу-

вається у надто відновній атмосфері, бо супроводжується утворенням аміаку - сильного відновника:



Крім того встановлено [1], що поверхня каталізатора повинна мати слабоокислювальний характер, а аміак, у відповідності до протолітичної теорії, має яскраво виражений основний характер.

По-друге, розплав карбаміду, що містить AgNO_3 , сприяє, завдяки своєму рідкому стану, більш рівномірному розподілу, тобто кращому "покривтю" поверхні алюмосилікатної матриці сріблом, що особливо важливо для каталізаторів із зниженим вмістом срібла.

Вміст срібла, алюмінію і кремнію в зразках каталізаторів визначали за допомогою лазерного мас-спектрометра ЕМАЛ-2, адгезію до пемзи алюмосилікатної матриці, вкритої сріблом - методом відшаровування відповідно до Держстандарту 1540-78. Технологічні параметри каталізаторів визначали за допомогою використання кварцового проточного реактора діаметром 1,4 см. Через прошарок каталізатора, що засипали в цей реактор, пропускали зі швидкістю 135 г/с на 1 см^2 перетину останнього водно-метанольну суміш із молярним співвідношенням $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=0,76$, яку попередньо випаровували і змішували з повітрям таким чином, щоб молярне співвідношення $\text{O}_2:\text{CH}_3\text{OH}=0,38$.

Використання запропонованого прийому модифікування алюмосилікатного золю сахарозою і відновлення нітрату срібла розплавом карбаміду при температурі 140°C (50-60 хвилин) запобігає непродуктивним витратам срібла, збільшує адгезію модифікуючих оксидів до пемзи, що дає можливість багаторазово використовувати каталізатор за допомогою регенерації, збільшує вихід формальдегіду, до того ж що формування активних центрів каталізатора закінчується під час його прожарювання, а не в процесі його роботи в контактному апараті.

Приклад

Беруть $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ масою 0,45 г розчиняють у дистильованій воді об'ємом 30 мл, підкислюють отриманий розчин азотною кислотою до рН 3,0-3,5, додають 0,7 г етилсилікату ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), інтенсивно перемішують до утворення алюмосилікатного золю, до якого додають 0,0015 г сахарози ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Молярне співвідношення $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=6:1$. Масова частка сахарози 0,125%.

Гранули носія - пемзи фракції 1,0 мм об'ємом 100 см^3 і насипною густиною $0,3 \text{ г/см}^3$ попередньо оброблені азотною кислотою з метою видалення сполук заліза просочують отриманим алюмосилікатним зольом, модифікованим сахарозою, і висушують при кімнатній температурі протягом $24 \pm 0,1$ годин.

Розчиняють AgNO_3 масою 9,05 г у дистильованій воді об'ємом 100 мл, додають до розчину карбамід ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) масою 3,2 г до одержання однорідного розчину і просочують ним гранули сухого носія, попередньо обробленого модифікованим сахарозою алюмосилікатним зольом при постійному перемішуванні і при температурі $40 \pm 1^\circ\text{C}$ повністю висушують гранули.

Сухі гранули розміщують на листи і ставлять в електричну піч, нагріту попередньо до температу-

ри $140 \pm 1^\circ\text{C}$. Після досягнення каталізатором зазначеної температури, останній витримують у печі протягом 40 хвилин, потім температуру плавно підвищують до $650 \pm 10^\circ\text{C}$ і прожарюють протягом $2,5 \pm 0,1$ годин. Адгезія до пемзи алюмосилікатної матриці, вкритої сріблом (з масовою часткою 16% відносно маси каталізатора), 86,2 н/м. Мольний вихід формальдегіду після 300 годин роботи каталізатора 80,4%.

Перелік операцій стосовно одержання каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід зазначені в таблиці. В цій же таблиці приведені порівняльні дані щодо адгезії до пемзи алюмосилікатної матриці, вкритої сріблом і мольному виходу формальдегіду після 300 годин роботи зразків каталізаторів, отриманих за прикладами 1, 2, 3, 4, 5 і прототипу [3]. Найкращі властивості має каталізатор, отриманий за прикл. 2.

З наведених у таблиці даних видно, що просочування пемзи при одержанні срібних каталізаторів алюмосилікатним золевим, модифікованим сахарозою, і відновлення нітрату срібла розплавом карбаміду (зразки 1, 2, 3), дозволяє одержати ефективний срібний каталізатор навіть з досить низькою концентрацією (з масовою часткою срібла 16%) із більшою адгезією алюмосилікатної матриці до поверхні пемзи і більш високим мольним виходом формальдегіду в порівнянні з прототипом. Це дає можливість регенерувати низько кон-

центровані срібні каталізатори після промислового перебігу без порушення їх цілісності, а значить і технологічних показників процесу, тобто використовувати багаторазово. Таким чином, запропонований винахід має перевагу при порівнянні з відомими.

Використання запропонованого способу одержання каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід найбільш ефективно, якщо масова частка сахарози в алюмосилікатній матриці становить 0,135%, а відновлення сполук срібла в розплаві карбаміду перебігає протягом 50 хвилин. У цьому випадку застосування запропонованого способу в порівнянні з відомими, дає можливість:

- забезпечити більш високий мольний вихід формальдегіду (на 3-4,5%);
- проводити регенерацію каталізатора, практично без порушення поверхні пемзи, вкритої модифікуючими оксидами.

Джерела інформації

1. А.с. СРСР № 455561, кл. У01J 1974 р.
2. А.с. СРСР № 1591250, кл. У01J 1990 р.
3. Пат. 25655 А України, МПК⁶ У01J37/02, 23/50. Спосіб приготування каталізатора для окислення метанолу у формальдегід. / О.І. Русінов, А.М. Бутенко, А.С. Савенков, О.С. Лісогор, Ю.В. Вестфрід (Україна). - № 96051773; Заявлено 05.05.1996; Опубл. 30.10.1998. Бюл. № 6 - 8 с.

Таблиця

Перелік операцій	Граничні значення			Поза межні значення		Прототип
	1	2	3	4	5	
1. Змішування ЕТС і декагідрату нітрату алюмінію з метою одержання суміші, після термообробки якої співвідношення становить $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
2. Модифікування алюмосилікатного золю сахарозою, масова частка якої становить, %	0,125	0,135	0,15	0,1	0,2	-
3. Просочування гранул пемзи модифікованим алюмосилікатним золевим, сушіння при кімнатній температурі протягом, годин	$24 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$	$24 \pm 0,1$
4. Приготування водного розчину нітрату срібла маса AgNO_3 в якому становить, г	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05
5. Додавання до розчину AgNO_3 карбаміду з стехіометричною масою, г	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	-
6. Температура першої термообробки каталізатора, $^\circ\text{C}$	140 ± 1	140 ± 1	140 ± 1	140 ± 1	140 ± 1	-
7. Термін першої термообробки, хвилин	40 ± 1	50 ± 1	60 ± 1	35 ± 1	65 ± 1	-
8. Температура другої термообробки каталізатора, $^\circ\text{C}$	650 ± 10	650 ± 10	650 ± 10	650 ± 10	650 ± 10	650 ± 10
9. Термін другої термообробки, годин	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
10. Визначення адгезії до пемзи алюмосилікатної матриці, вкритої сріблом, н/м	86,2	84,2	86,1	85,5	85,4	-
11. Визначення мольного виходу формальдегіду, %	80,4	80,5	80,5	79,0	78,9	76,0

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
