

УДК 541.128.35

Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И., Савенков А.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ НОСИТЕЛЬ

В настоящее время газофазное каталитическое окисление спиртов, в том числе и метилового в формальдегид, осуществляется на серебряных катализаторах. Несмотря на то, что использование нанесенных серебряных катализаторов является традиционным для реакций парциального окисления спиртов, число носителей серебра для этого процесса все еще остается ограниченным. До настоящего времени наиболее широкое применение в этом качестве получила пемза – пористый вулканический продукт, образовавшийся в результате быстрого охлаждения лавы [1]. Известны случаи использования в качестве носителей других, близких к пемзе по составу, алюмосиликатов, но искусственного происхождения: МАС, Д – 53, ФН и др. [1, 2]. Несмотря на то, что катализаторы процесса окислительной конверсии метанола в формальдегид с применением указанных носителей серебра в среднем на 2 ÷ 3 % выше, последние не получили широкого применения в промышленности, очевидно, прежде всего – из-за своей неэкономичности по сравнению с пемзой. Кроме того, за один пробег на искусственных носителях из катализа исключается нанесенное серебро, массовая доля которого колеблется от 3 до 8 % из-за его глубокого внедрения в носитель [3]. В то время как для пемзы этот показатель составляет всего 1 ÷ 3 %. Однако, пемза – механически нестойкое вещество и в процессе длительной эксплуатации (4 месяца) может подвергаться частичному разрушению. В результате чего массовая доля потерь катализатора СНП (серебро, нанесенное на пемзу) составляет 8 ÷ 10 % и, таким образом, автоматически исключается из дальнейшего использования, так как подлежит переработке с целью утилизации серебра. Кроме того, нет данных и о способах регенерации серебряных катализаторов, нанесенных на искусственные алюмосиликаты. Очевидно, вследствие того, что внедрившееся в носитель серебро можно вновь вернуть для участия в катализе лишь в результате полного разрушения катализатора.

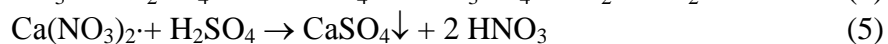
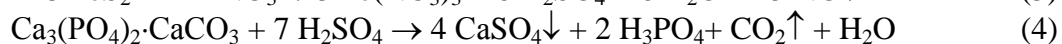
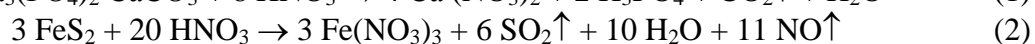
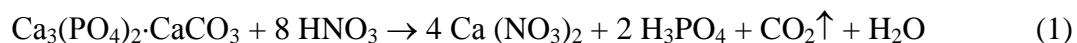
Целью настоящей работы является исследование алюмосиликатного носителя, отличающегося более высокой технологичностью, дешевизной и наличием отечественной сырьевой базы. Принципиальное отличие изучаемого носителя заключается в том, что в качестве исходного сырья для получения алюмосиликатов используются обедненные фосфориты, например, Новоамвросиевского месторождения, с массовой долей P_2O_5 – 13,3 % (в виде $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$) с примесью нефосфатных минералов: корунда, кварца, пирита и флюорита. Поверхностный элементный состав образцов обедненных фосфоритов, полученный с помощью энергомассанализатора ЭМАЛ – 2, представлен в табл. 1.

Сущность приготовления алюмосиликата как носителя из обедненного фосфорита Новоамвросиевского месторождения заключалась в следующем. Крупные куски фосфорита подвергали дроблению, затем измельченные частицы просеивали через сито с целью отбора гранул размером от 4 до 10 мм, которые, далее, обрабатывали (при нагревании) азотной кислотой, массовую долю которой в растворе варьировали в пределах 50 ÷ 70 %. Температура обработки составляла 333 ÷ 343 К, а время – 2 ÷ 4 ч. В результате исходное сырье выщелачивали от соединений фосфора, кальция, железа, се-

ры и фтора. При этом степень выщелачивания алюмосиликатного носителя колебалась от 94 % (образец № 5) до 99,2 % (образец № № 1 ÷ 4 и 7). Происходящие при этом реакции можно выразить следующими уравнениями:

Таблица 1 – Поверхностный элементный состав фосфорита Новоамвросиевского месторождения, полученный с помощью ЭМАЛ – 2

№	Элемент	Содержание, массовая доля, %
1	Si	15,246
2	Al	1,364
3	Fe	5,252
4	Ca	14,978
5	Mg	1,205
6	K	2,475
7	Na	0,257
8	C	0,893
9	O	50,441
10	P	5,389
11	F	1,047
12	S	1,453
Всего	Σ	100,000



Таким образом, после отмывки образцов водой до отрицательной пробы на ионы NO_3^- получали алюмосиликатный носитель, в котором массовая доля Al_2O_3 составляла 8 %, массовая доля SiO_2 колебалась от 86 % до 91,2 %, остальное – примеси, нерастворимые в азотной кислоте, главным образом – гипс, образующийся как побочный продукт при взаимодействии соединений кальция с серной кислотой (реакции 4, 5, 6). Результаты исследований показывают, что чем выше концентрация азотной кислоты, время и температура обработки обедненного фосфорита, тем меньше массовая доля CaSO_4 в образующемся алюмосиликатном носителе (АЧН). Образцы АЧН, полученные при обработке азотной кислотой обедненного фосфорита с учетом различных условий (температура, концентрация, время обработки), подвергали физико-химическим исследованиям. Поверхностный элементный состав АЧН (образец № 7), исследованный на ЭМАЛ – 2, представлен в табл. 2.

Удельную поверхность носителя определяли по тепловой десорбции азота, а удельную поверхность серебра в катализаторах исследовали методом хемосорбции кислорода при 240 °С и давлении кислорода 25, 8 Па.

Физико-химические характеристики (эффективный радиус пор, удельную поверхность) находили методом насыщения и гидростатического взвешивания, механиче-

скую прочность (на истирание) – на эрлифте, рН поверхности – по методике, описанной в [4]. Результаты проведенных экспериментов сведены в табл. 3.

Таблица 2 – Поверхностный элементный состав носителя АСН – 7, полученный с помощью ЭМАЛ – 2

№	Элемент	Содержание, массовая доля, %
1	Si	42,357
2	Al	3,783
3	Ca	0,675
4	S	0,525
5	O	52,660
Всего	Σ	100,000

Таблица 3 – Физико-химические характеристики образцов АСН и пемзы

Свойства и характеристики	№ образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Эффективный радиус пор, $r \cdot 10^2$, нм	16	16	16	12	9	10	18	17	12÷35
Удельная поверхность, m^2/g	0,85	0,85	0,85	0,88	1,20	1,10	0,85	0,87	0,90
Предел прочности на раздавливание, кг / cm^2	340	341	345	337	350	345	360	360	200
Механическая прочность на истирание, %	109,5	108,0	107,3	106,5	97,0	97,3	107,4	106,0	85,0
рН поверхности	6,5	6,5	6,7	6,6	6,5	6,6	6,7	6,5	7,2
Плотность, насыпная, g/cm^3	1,65	1,60	1,67	1,68	1,30	1,50	1,70	1,68	0,60

* – пемза.

Носитель АСН – 7 пропитывали нитратом серебра и, затем, подвергали термической обработке с целью восстановления серебра до металлического состояния. Гранулы нанесенного катализатора загружали в кварцевый проточный реактор и исследовали его каталитические свойства при следующих технологических параметрах:

- нагрузка на катализатор по метанолу – $60 \div 100 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$;
- массовая доля воды в метанольно-водной смеси – $10 \div 20 \%$;
- мольное отношение $CH_3OH: O_2$ – $0,36 \div 0,40$;
- температура конверсии – $923 \div 953 \text{ К}$.

Из данных табл. 3 следует, что полученный по описанной выше технологии алюмосиликатный носитель в сравнении с пемзой имеет в среднем меньшие значения удельной поверхности и эффективного радиуса пор и большую насыпную плотность. Но при этом его механическая прочность выше.

Основные показатели работы трегерных серебряных катализаторов, изготовленных на основе пемзы и носителя АСН – 7 (как наиболее оптимального по содержанию примесей и другим, отмеченным в табл. 3 характеристикам) представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Показатели работы серебряных катализаторов на разных носителях

Наименование	Катализатор на стандартном носителе ($\omega(\text{Ag}) = 40\%$)				Катализатор на носителе АСН – 7 ($\omega(\text{Ag}) = 40\%$)			
	2	25	50	300	2	25	50	300
Время работы катализатора, ч	2	25	50	300	2	25	50	300
Массовая доля углеотложений, %	0	0,10	0,20	0,60	0	0,08	0,18	0,40
Массовая доля серебра, проникшего в пемзу при 923 К	0,28	0,30	0,34	0,80	0,29	0,31	0,32	0,39
Мольный выход формальдегида, %	77,3	77,1	76,0	76,0	77,9	77,8	77,7	77,5

Данные табл. 4 свидетельствуют, что серебряные катализаторы на алюмосиликатном носителе, полученном из фосфоритов, позволяют достичь несколько более высокого выхода целевого продукта без увеличения числа технологических операций по сравнению с катализатором СНП. Таким образом, образцы серебряных катализаторов на алюмосиликатном носителе АСН – 7 имеют следующие преимущества.

- Возможность использования отечественной сырьевой базы, сокращение транспортных и валютных затрат.

- Растворившуюся часть фосфорита после нейтрализации избыточного количества HNO_3 аммиаком и выпаривания воды можно применять в качестве ценного комплексного минерального удобрения, содержащего два питательных элемента – фосфор и азот в концентрированном виде. Вследствие чего нерастворимый алюмосиликатный остаток (10 ÷ 12 %), используемый в качестве носителя, можно рассматривать как отходы производства минеральных удобрений.

- Меньшее значение рН поверхности алюмосиликатного носителя дает возможность повысить мольный выход формальдегида, увеличив, тем самым, его содержание в целевом промышленном продукте – формалине за счет более низкой крекирующей способности поверхности катализатора, что снижает его зауглероживаемость; предотвратить взаимопроникновение частиц щелочных металлов и серебра из-за их отсутствия в АСН – 7, по сравнению с пемзой и искусственными алюмосиликатными носителями, и, таким образом, обеспечить возможность регенерации катализатора; сократить его потери за счет меньшего механического разрушения, – как в процессе эксплуатации, так и в процессах приготовления, загрузки–выгрузки и регенерации.

Кроме того, применение отходов минеральных удобрений для приготовления алюмосиликатных носителей делает экономически целесообразной промышленную разработку обедненных фосфоритов.

К недостаткам использования носителя АСН, полученного из обедненных фосфоритов, можно отнести большую насыпную плотность по сравнению с пемзой, что приводит к увеличению единовременных вложений дефицитного металла – серебра.

Из данных табл. 2 следует, что мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в подготовленном для исследуемого процесса носителе АСН – 7 составляет 9,5:1. Другие элементы практически отсутствуют. При этом сульфат кальция из подготовленного образца можно удалить механически практически полностью. Мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ называют силикатным модулем и обозначают символом М [5]. Согласно литературным

данным увеличение силикатного модуля [6] и, в частности, до значения $M = 9$ в алюмосиликатных носителях приводит к повышению мольного выхода формальдегида, особенно – при высоких температурах. Очевидно, этим и можно объяснить более высокие технологические показатели работы трегерного серебряного катализатора на носителе АСН в реакции окислительной конверсии метанола в метаналь. Однако, максимального достижения указанного эффекта, по мнению авторов [6], можно добиться лишь в результате предварительного высокотемпературного ($1373 \div 1473$ К) прокаливания носителя. Это способствует практически полному исчезновению γ - Al_2O_3 и образованию фазы муллита Al_6SiO_{13} , с одной стороны, и превращению α -кварца (SiO_2) в α -кristобалит (SiO_2) – с другой стороны. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в перспективе на полученном алюмосиликатном носителе состава АСН – 7 возможно добиться еще более высокого выхода формальдегида и снижения степени зауглероживаемости.

Литература

1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. ÷ 279 с.
2. Манучарова Л.А., Алхазов Т.Г. Исследование серебряных катализаторов, нанесенных на фаянсовый носитель. // Журнал физической химии. – М., 1986. Т. 19, № 1. – С. 73 ÷ 77.
3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
4. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Козарян Н.Д. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. ÷ 192 с.
5. Макадун В.Н., Матвейчук С.В. // Тезисы докладов Всесоюзного совещания “Научные основы приготовления катализаторов”. – Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1983. С. 43.
6. Батян Е.Ю., Матвейчук С.В., Браницкий Г.А. Структурно-фазовые превращения в системах серебро/керамика и их связь с каталитическими свойствами в процессе парциального окисления метанола. // Кинетика и катализ. – М., 1995. Т. 36, № 6. – С. 889 ÷ 893.

УДК 541.128.35

Бутенко А.М., Оттоденко С.Е., Русінов А.І., Савенков А.С.

ДОСЛІДЖЕННЯ СРІБНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОДЕРЖАННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ, НАНЕСЕНИХ НА АЛЮМОСИЛКАТНИЙ НОСІЙ

У статті за допомогою фізико-хімічних досліджень визначені основні характеристики алюмосилікатних носіїв (АСН), здобутих зі збіднених фосфоритів Новоамвросі-ївського родовища, рекомендованих для срібних катализаторів виробництва формальдегіду з метилового спирту. Зроблено висновок про те, що срібні катализатори на алюмосилікатному носії, здобутому з фосфоритів, дозволяють досягнути більш високого виходу цільового продукту у порівнянні з катализаторами СНП, а також дають можливість використання вітчизняної сировини.