

Изобретение относится к области приготовления катализаторов и может быть использовано в промышленном органическом синтезе для окисления метанола в формальдегид.

Известен способ приготовления серебряных катализаторов для этого процесса путем пропитки или осаждения на поверхность носителя соли, содержащей серебро, с последующим восстановлением катиона серебра до свободнометаллического состояния (Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984. - С.50).

Недостатком этого способа является то, что в процессе длительной эксплуатации катализатора, полученного по известному способу, происходит спекание зерен катализатора, агломерирование мелких частиц серебра в крупные конгломераты. В результате обнажается поверхность носителя, что приводит к падению активности и селективности катализатора.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ приготовления катализатора для окисления метанола в формальдегид путем совместного нанесения серебра и оксида кремния на носитель. Нанесение проводят ионным отложением паров серебра и оксида кремния на электрически заряженный оксид кремния или высокочастотной металлизацией (Патент США №4474996, кл. C07C45/37, 1984).

Недостатком известного способа является потеря активности катализатора из-за спекания и агломерирования частиц серебра, а также экранирования частиц серебра наносимым одновременно оксидом кремния.

В процессе длительной эксплуатации такой катализатор подвергается значительной эрозии, т.к. осажденный совместно с серебром оксид кремния не образует пространственно жесткой, сетчатой структуры, стабилизирующей поверхностный слой катализатора, повышающей его прочность и сцепление с поверхностью носителя. Так, после ста часов работы активность катализатора снижается с 92,6% до 90,9%, селективность - с 91,3% до 88,5%.

Задачей, решаемой данным изобретением, является стабилизация активности катализатора в процессе длительной эксплуатации, благодаря использованию аммиачного комплекса оксида серебра и алюмосиликатного золя с последующим химическим восстановлением серебра формалином, сушкой и термообработкой в интервале 450 - 850°C.

В основу изобретения положена задача создания катализатора на основе термообработанного металлического серебра, включающего нанесение соединений серебра, кремния и алюминия на пемзу.

Для решения поставленной задачи предложено в качестве соединений серебра использовать аммиачный комплекс оксида серебра, а соединение кремния - в смеси с соединением алюминия в виде алюмосиликатного золя, полученного смешением этилсиликата и водного раствора нитрата алюминия, и нанесение осуществляют путем последовательной пропитки пемзы сначала алюмосиликатным золем с последующей сушкой, затем водным раствором аммиачного комплекса оксида серебра с последующим восстановлением серебра на поверхности гранул пемзы формалином, сушкой и термообработкой при 450 - 850°C.

В технологическом плане отличительной особенностью предлагаемого способа приготовления катализатора для окисления метанола является: 1) в качестве соединений серебра используют аммиачный комплекс оксида серебра, а в качестве соединений кремния и алюминия - алюмосиликатный золь, полученный смешением этилсиликата и водного раствора нитрата алюминия; 2) нанесение осуществляют не совместным, а последовательным нанесением активных компонентов на носитель; сначала наносят алюмосиликатный золь и высушивают, затем аммиачный комплекс оксида серебра; 3) восстановление серебра проводят не термическим разложением нитрата серебра, а химическим восстановлением аммиачного комплекса оксида серебра формалином.

В табл.2 представлены данные, подтверждающие существенность отличий.

Проведение процесса по указанному способу увеличивает долю нанесенного серебра доступную для катализатора, т.к. нанесенный на носитель алюмосиликатный золь в процессе сушки за счет своей поликонденсационной полимеризации образует на поверхности пемзы структурированный слой цеолита, который препятствует проникновению раствора аммиачного комплекса оксида серебра при последующей пропитке вглубь зерна носителя, концентрируя, тем самым, серебро на внешней поверхности гранул пемзы, где, собственно, и протекает катализ (процесс окисления метанола на серебре протекает во внешнедиффузионной области, т.е. исключительно на внешней поверхности гранул катализатора, и серебро, находящееся внутри гранул, не принимает участия в катализе). Также, при химическом восстановлении серебра из его соединений образуются более мелкие частицы металлического серебра, чем при термическом разложении его соединений, т.е. увеличивается удельная поверхность серебра при одном и том же содержании, к тому же, исключается блокировка частиц серебра оксидами кремния и алюминия, т.к. нанесение аммиачного комплекса оксида серебра происходит поверх алюмосиликатного золя.

Приготовление катализатора по предлагаемому способу способствует упрочнению поверхностного слоя, его структурированию за счет образования связей Si-O-Si и Si-O-Al при поликонденсационной полимеризации золя и последующим прокаливании, а также за счет внедрения частиц металлического серебра в алюмосиликатный каркас. Подвижность частиц серебра, заключенных в такую алюмосиликатную матрицу, сильно ограничена, что предотвращает агломерирование мелких частиц серебра в крупные колонии, т.е. дисперсность серебра не изменяется, и стабилизируется активность катализатора в процессе длительной его эксплуатации.

Проведение процесса термообработки при более низких температурах снижает селективность катализатора за счет неравного распределения активных компонентов на поверхности носителя, т.к. при низкой температуре не происходит спекания частиц оксидов кремния и алюминия между собой, т.е. не образуется прочной пространственной сетчатой структуры алюмосиликата на поверхности пемзы, и не полностью удаляются продукты термического разложения, которые в момент выхода катализатора на

режим (при его "зажигании"), испаряясь "со взрывом", разрушают поверхностный слой катализатора.

Проведение процесса термообработки при температуре выше 850°C снижает активность катализатора за счет расплавления поверхностного слоя катализатора.

Пример осуществления способа. Растворяют в 2мл H₂O 0,176г AgNO₃, прибавляют к раствору небольшими порциями 25% - ный раствор аммиака до исчезновения бурой окраски раствора и образования прозрачного аммиачного комплекса оксида серебра.

0,21г Al(NO₃)₃ · 9H₂O растворяют в 3мл H₂O, добавляют 0,7г этилсиликата (Si(OC₂H₅)₄), интенсивно перемешивают до образования алюмосиликатного золя. Молярное отношение SiO₂ : Al₂O₃ = 6,0.

Гранулы носителя - 10см³ пемзы фракции 0,1мм пропитывают полученным золем и сушат при комнатной температуре в течение 24ч.

Высушенные гранулы пропитывают приготовленным раствором аммиачного комплекса оксида серебра, затем приливают 1,0мл (37,5% - го) формалина для восстановления серебра, перемешивают периодически до полного высушивания гранул и прокаливают при 650°C в течение 2,5ч.

В результате получают катализатор, содержащий 4,0мас.% серебра от массы носителя.

Готовый катализатор в количестве 4,5см³ загружают в кварцевый проточный реактор диаметром 1,4см. Через слой катализатора пропускают со скоростью 135г/ч на 1см² сечения реактора водно-метанольную смесь с молярным отношением H₂O : MeOH = 0,76, которую предварительно испаряют и смешивают с воздухом. Молярное отношение O₂ : MeOH = 0,38. Конверсия метанола 93,5%. Селективность по формальдегиду 95,0%.

Испытания показали, что активность и селективность полученного предлагаемым способом катализатора сохраняется длительное время на заданном уровне. В процессе работы катализатора в течение 200ч конверсия метанола составляет 92,9%, селективность по формальдегиду - 93,8%.

Результаты испытаний представлены в табл.1.

В табл.2 приведены сравнительные данные катализаторов, полученных предлагаемым и известным способами.

Таким образом, полученный по заявляемому способу катализатор, может быть использован при окислении метанола в формальдегид в промышленности органического синтеза, взамен существующего катализатора.

Из приведенных в табл.1 и 2 данных видно, что катализатор, полученный предлагаемым способом, имеет более высокую активность в процессе длительной его эксплуатации - более 200ч работы.

Таблица 1

№ п/п	Термо-обработка, °С	Содержание серебра, мас. %	Т-ра процесса, °С	Отношение O ₂ /MeOH, моль/ моль	Длительность работы катализатора, ч	Конверсия метанола, мол. %	Селективность по CH ₂ O, мол. %
1	450-850	4	650-700	0,38	50	92,8	94,6
					100	92,5	94,0
					150	92,4	93,9
					200	92,2	93,8
2 (сравнительный)	430	4	650-700	0,38	50	92,6	94,0
					100	92,2	93,7
					150	92,0	93,5
					200	92,0	93,3
3 (сравнительный)	880	4	650-700	0,38	50	92,0	94,6
					100	91,8	94,1
					150	91,5	93,8
					200	91,4	93,5

Таблица 2

Наименование	Предлагаемый способ	Известный способ
Термообработка катализатора, °С	450–850	150–850
		ступенчатый подъем температуры
Содержание серебра, мас. %	4	4
Молярное отношение O ₂ /MeOH	0,38	0,38
Молярное отношение H ₂ O/MeOH	0,76	0,76
Температура процесса, °С	650–700	650–700
Нагрузка по метанолу, г/см ² ч	94,8	94,8
Селективность по CH ₂ O, мол. %	95,0	91,3
Конверсия MeOH, мол. %	93,0	92,6
Конверсия MeOH в течение ч работы, мол. %	92,8–92,2	92,6–90,9
через время, ч:		
50	92,8	92,0
10	92,5	90,9
150	92,4	–
200	92,2	–
Селективность катализатора по CH ₂ O в течение ч работы, мол. %	94,6–93,8	91,3–88,5
через время, ч:		
50	94,6	90,7
100	94,0	88,5
150	93,9	–
200	93,8	–