

Спосіб регенерації нанесеного каталізатора /сервере*"" метанолу іт формальдегід.

Винахід стосується технології регенерації срібних каталізаторів типу СНП «срібло на пемзі» і може бути використаний у промисловому органічному синтезі, наприклад, для окислення метанолу в формальдегід або бутанолу в масляний альдегід.

Відомий спосіб регенерації нанесеного на пемзу срібного каталізатора типу СНП «срібло на пемзі», який здійснюють шляхом попереднього прожарювання на повітрі з поєднаним розмелюванням і обробкою азотною кислотою з метою більш повного витягнення срібла, Розчин AgNCb , що при цьому утворюється, фільтрують, очищають від супутних іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} JFe^{3+} і одержують кристалічний нітрат срібла марки ч.д.а. Останній знову використовують для нанесення на нову порцію носія із пемзи[1].

Недоліком цього способу є : повна втрата носія (яемзн) і часткова втрата срібла при його витягнення і очищенні від домішок; транспортні витрати, пов'язані з переміщенням відпрацьованого каталізатора на спеціалізовані підприємства які займаються витягненням і переробкою дорогоцінних металів з послідуочим поверненням срібла у вигляді AgNCb заводам використовувачам. Погіршення екологічної обстановки, за рахунок використанням азотної кислоти як при тяганні металевого срібла із каталізатора, так і при очищенні AgNCb від домішок, через те, що одним із продуктів взаємодії НЖ)зз сріблом є оксиди азоту.

Найбільш близьким до заявляемого по технічній сутності та досягаемого ефекту є спосіб, що включає попереднє випалювання коксу, з послідуочюю рекристалізацією срібла, що являє собою розчинення усього нанесеного металу у слабкій азотній кислоті, з подальшим випаровуванням води і прожарюванням сухого залишку [2].

Недоліком вказаного способу є те, що в процесі приготування каталізатора СНП, зокрема при випаровуванні розчину AgNCh , є необхідність постійного перемішування носія з метою досягнення рівно-
о мірного за товщиною розподілу на поверхні пемзі нітрату срібла, а через те і самого срібла. В результаті має місце стирання носія і розчин AgNCh , що випаровується, забруднюється дуже мілкими частками із пемзи. Внаслідок чого поверхня готового каталізатора СНП є на 6 - 8 % механічно заблокованою оксидами кремнію (IV), магнію, кальцію, лужних металів і зокрема оксидами заліза, які є каталітичною отрутою.

Повторне розчинення такого нанесеного срібла і проведення аналогічних операцій пов'язаних з випаровуванням розчину AgNCh сприяє тому, що поверхня каталізатора СНП буде у ще в більшій степені механічно екранованою. Це призводить до зменшення виходу цільового продукту - формальдегіду, за рахунок перебігу паралельних та побічних процесів. При застосуванні даного способу не можливо досягти повного вилучення коксу з поверхні срібла, що сприяє більш швидкому завуглецюванню регенерованого каталізатора СНП.

Вирішувана даним винаходом задача направлена на зменшення степені механічного екранування поверхні каталізатора СНП пилом із носія, тобто на зниження імовірності перебігу паралельних та побічних процесів і збільшення виходу цільового продукту, скорочення викидів, що забруднюють навколишнє середовище і втрат срібла, зберігання носія (пемзи), який є досить дефіцитним.

Вказана задача вирішується слідуєчим чином. Випалювання коксу киснем повітря проводять у присутності нітрату калію, з послідуєчою обробкою каталізатора розчином гідроксиду калію з масовою часткою 25-35% протягом 2 - 3 годин при температурі 70-90°C, промиванням дистільованою водою (до негативної проби на іони Ю), потім на каталізатор діють розчином, що містить суміш бромоводневої кислоти і трилону Б, протягом 2 -3 годин при температурі 25°C, промивають

дистильованою водою (до негативної проби на іони Vg^-), після чого розчиняють срібло масова частка якого становить 25 - 35 % від маси усього нанесеного срібла у концентрованій азотній кислоті, додають до утвореного розчину сахарозу і нітрат калію з масовими частками 0,1 і 1% відповідно, випаровують воду, обробляють сухий залишок карбамідом, витримують при температурі його плавлення протягом 30 хвилин, далі прожарюють при температурі 700 - 720 °C протягом 2 - 3 годин.

Особливістю, що відрізняє запропонований спосіб регенерації каталізатора СНП від відомого є те, що з метою більш повного видалення коксу окислювальну регенерацію завуглецьованного каталізатора проводять у присутності KNO_3 . При температурі 400°C останній розкладається з виділенням атомарного кисню, що має дуже високу окислювальну здібність не тільки по відношенню до вуглецю, але і інших речовин: сірки, фосфору, які є отрутою для каталізатора СНП, Останні внаслідок згорання перетворюються відповідно в SO_2 і P_2O_5 і випаровуються.

Для виділення із каталізатора компонентів пемзі, які можна представити у вигляді суміші оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 та інші, його обробляють лугом з масовою часткою KOH 30 % при температурі 80°C протягом 2-3 годин з метою вилучення кислотних та амфотерних оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO у вигляді водорозчинних сполук.

Після цього каталізатор СНП промивають дистильованою водою до негативної проби на іони K^+ . Далі його обробляють розчином ($t = 25^\circ\text{C}$), що містить суміш бромоводневої кислоти та трияону Б, для видалення основних та амфотерних оксидів: CaO , CuO , ZnO , MnO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 у вигляді халатних комплексів.

По закінченні обробки каталізатор промивають гарячою дистильованою водою (60-65 °C) до негативної проби на іон Vg^- . Потім каталізатор СНП обробляють при перемішуванні ($t=80^\circ\text{C}$) концентрованою азот-

ною кислотою, яку беруть у кількості, що спроможна розчинити металічне срібло, масова частка якого складала би 10 -14 % від маси каталізатора або 25-35 % від маси нанесеного срібла. Процес розчинення срібла проводять до досягнення рН розчину 3,0 - 3,5.

Одним із відмітних ознак запропонованого винаходу є те, що розчиняють не все нанесене срібло (масова частка 36-40% від маси каталізатора), а лише його чверть. Це обумовлено тим, що процес окислення метанолу в формальдегід - процес гетерогенний, а через це в реакції приймає участь тільки те срібло, що знаходиться на поверхні або дуже близько стикується з нею. Внаслідок того, що не розчиненого залишається ще 3/4 від маси нанесеного срібла у навколишнє середовище виділяється на 3/4 об'єму диоксиду азоту (ІЧОг) менше, ніж по прототипу. До утвореного розчину нітрату срібла додають невідновлюючі вуглеводні, наприклад, C₁₂H₂₂O₁₁ (сахарозу) з масовою часткою 0,1%, для пониження в'язкості просочуваного розчину, тобто для підвищення його проникаючої властивості. Це пов'язане з тим, що навіть при ретельному перемішуванні не вдається добитися ідеально рівномірного розподілу срібла по всій поверхні каталізатора, тому що не вдається добитися ідеально рівномірного розподілу нітрату срібла в процесі просочування пемзи, особливо при наявності пор малого діаметру. Останні сприяють зниженню швидкості транспортування метанолу та кисню до поверхні срібла і зворотній дифузії утвореного формальдегіду. Це призводить до зниження ефективності каталізатора СНП за рахунок перебігу послідовних та паралельних реакцій. З тією ж метою, одночасно з сахарозою, додають і нітрат калію з масовою часткою 1% у перерахунку на сухий AgNO₃. Якщо сахароза забезпечує збільшення проникаючої здібності розчиненого у воді AgNO₃, то KNO₃ виконує цю функцію при підвищених температурах. Як було вказано вище, KNO₃ при температурі близькій до 340°C переходить у розплавлений стан, знижуючи в'язкість розплаву AgNO₃ (226°C) і тим самим полегшуючи його термодифузію по всій поверхні пемзи,

внаслідок чього концентрація AgNCh вирівнюється у всіх напрямках.

Після цього розчин випаровують до утворення сухого залишку при температурі 100°C і охолоджують до кімнатної температури. Охолоджений каталізатор обробляють порошкоподібним карбамідом $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ у тій кількості, що спроможна відновити увесь диоксид азоту, що виділяється при термічному розкладанні AgNCh і ставлять у піч. Нагрівають до температури 140°C і витримують 30 хвилин. При цій температурі карбамід плавиться і покриває розплавом гранули каталізатора СНП. Потім температуру печі підвищують до $700\text{-}720^{\circ}\text{C}$ і витримують 2-3 години.

Приклади здійснення способу.

Приклад 1. Беруть 10 кг відпрацьованного каталізатора і обробляють його, при перемішуванні, розчином нітрату калію об'ємом 1,2 л. і масовою часткою KNCb 0,4%. Після цього каталізатор висушують при температурі $90\text{ - }100^{\circ}\text{C}$ і прожарюють на повітрі при температурі 710°C

•
протягом 2 годин. Охолоджений до кімнатної температури каталізатор при перемішуванні обробляють розчином з масовою часткою KOH 30% протягом 2 годин при температурі 80°C , після цього розчин зливають для повторного використання, а каталізатор промивають дистильованою водою до негативної проби на іон калію. Потім на каталізатор при температурі 25°C діють розчином, що містить суміш бромоводної кислоти і трилону Б. упродовж 2 годин, при перемішуванні. По закінченню операції розчин зливають для повторного використання, а каталізатор промивають дисіільованою водою до негативної проби на бромід-іони. Після цього беруть 1,17 л. розчину з масовою часткою азотної кислоти 70%, доводять його дистильованою водою до об'єму 1,2л., заливають ним каталізатор і розчиняють при температурі 80°C Срібло, масова частка якого по відношенню до усього нанесеного срібла (40% мас.) складає тільки 30%. До розчину AgNO_3 , що утворився добавляють 1,4 г сахарози

(СпШГОп) і 17,4г нітрату калію, що відповідає їх масовим часткам 0,1 і 1%. Одержану консистенцію випаровують до утворення сухої маси при температурі 100°C. Далі цю масу засипають 540г карбаміду і прожарюють спочатку при температурі плавління останнього (140°C) впродовж 30 хвил. задля ОЩП повного покриття поверхні розплавом, а потім при температурі 710°C протягом 2 годин. Ступінь відновлення диоксиду азоту при цьому дорівнює 94,4%. В таблиці приведені результати ефективності роботи каталізаторів регенерацію яких проводили за допомогою запропонованого і за допомогою відомого способів.

Приклад 2. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою нітрату калію 0,3%.

Приклад 3. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою нітрату калію 0,5%.

Приклад 4. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 25%.

Приклад 5. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 35%.

Приклад 6. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 30% протягом 2 годин.

Приклад 7. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 30% протягом 3 годин.

Приклад 8. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 30% протягом двох з полови-

ною годин при температурі 70°C.

Таблиця

Ефективність роботи каталізаторів СНГ! у процесі конверсії* метанолу в формальдегід, регенованих відомим і запропонованим способами згідно з прикладами 1-15.

N п/п	Спосіб регенерації каталізатора СНП	Показники процесу		
		Мольна селективність, %	Ступінь конверсії метанолу, %	Мольний вихід формальдегіду, %
1	Відомий	88,0	82,8	72,9
2	Запропонований за прикладом 1	90,7	85,6	77,6
3	Запропонований за прикладом 2	89,9	85,0	76,4
4	Запропонований за прикладом 3	90,6	85,8	77,7
5	Запропонований за прикладом 4	90,2	84,9	76,6
6	Запропонований за прикладом 5	90,7	85,6	77,6
7	Запропонований за прикладом 6	90,4	85,2	77,0
8	Запропонований за прикладом 7	90,7	85,7	77,7
9	Запропонований за прикладом 8	90,3	85,4	77,3
10	Запропонований за прикладом 9	90,7	85,6	77,6
11	Запропонований за прикладом 10	88,6	83,7	74,1
12	Запропонований за прикладом 11	90,8	85,5	77,6
13	Запропонований за прикладом 12	90,0	84,9	76,4
14	Запропонований за прикладом 13	90,5	85,5	77,6
15	Запропонований за прикладом 14	90,3	85,3	77,0
16	Запропонований за прикладом 15	90,6	85,4	77,4

Приклад 9. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу I. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять розчином з масовою часткою гідроксиду калію 30% протягом двох з половиною годин при температурі 90°C.

Приклад 10. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять 0,98л. розчину з масовою часткою HNO_3 70% , доведеного водою до об'єму 1,2 л. І розчиняють в ньому срібло, масова частка якого становить тільки 25 % від усього нанесеного на пемзу срібла (40% мас).

Приклад 11. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять 0,98л. розчину з масовою часткою HNO_3 83% , доведеного водою до об'єму 1,2 л. і розчиняють в ньому срібло, масова частка якого становить тільки 35 % від усього нанесеного на пемзу срібла (40% мас).

Приклад 12. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять без додавання у розчин нітрату срібла, що утворився, сахарози з масовою часткою 0,1%.

Приклад 13. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора проводять без додавання у розчин нітрату срібла, що утворився, нітрату калію з масовою часткою 1%.

Приклад 14. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 700°C.

Приклад 15. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 720°C.

Приклад 16. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу I. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки

. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 710°C протягом 2 годин.

Приклад 17. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу 1. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 710°C протягом 3 годин.

Регенерований за л»й%в\$№м КЖаі^лізаіор СНП має високі показники процесу окислювальної №я\$ір0,Шіфо\$ в формальдегід протягом усього терміну роботи у л

. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 710°C протягом 2 годин.

Приклад 17. Спосіб регенерації каталізатора СНП аналогічний прикладу I. Обробку 10 кг відпрацьованого каталізатора, після обробки карбамідом, проводять при температурі 710°C протягом 3 годин

Регенований за $p_0^{\text{ум}} K^a$ ііізатор СНП має високі іоказники процесу окислювальної *ттіряШшїфозА* в формальдегід протягом усього терміну роботи у
