



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37391 (13) U  
(51) МПК  
B01J 20/16 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

ОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

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

1

2

(21) u200808065

(22) 13.06.2008

(24) 25.11.2008

(46) 25.11.2008, Бюл.№ 22, 2008 р.

(72) БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA, РУСІНОВ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, UA, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, UA, РОМЕНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ЛОБОЙКО ОЛЕКСІЙ ЯКОВИЧ, UA, САВЕНКОВ АНАТОЛІЙ СЕРГІЙОВИЧ, UA, КАЗАКОВ ВАЛЕНТИН ВАСИЛЬОВИЧ, UA, СУВОРІН ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(57) Спосіб приготування срібного каталізатора окисної конверсії метанола в формальдегід, що включає подрібнення носія (пемзи), відбір гранул заданого розміру, обробку їх нітратною кислотою при 343K терміном 8 годин, відфільтрування і відмивання цих гранул від іонів  $\text{NO}_3^-$  при 343K, просочення гранул розчином модифікатора, сушіння їх і прожарювання, який відрізняється тим, що гранули пемзи просочують спиртовим розчином модифікатора із гідроксидів Рубідію або Цезію, висушують їх при  $323\pm 5\text{K}$ , а потім просочують амоніачним розчином Аргентум (+1) оксиду, висушують при температурі 323K і прожарюють при температурі  $740\pm 5\text{K}$  протягом двох годин.

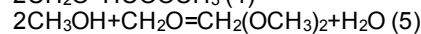
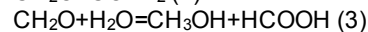
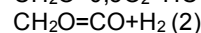
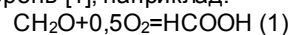
Корисна модель, що пропонується, відноситься до галузі хімічної технології, а саме, для одержання нанесених каталізаторів, що рекомендується для використання при газофазному каталітичному окисненні спиртів, зокрема - метилового у формальдегід.

Відомим є спосіб приготування нанесеного срібного каталізатора процесу каталітичного окиснення метанола у формальдегід шляхом нанесення срібла на пемзу "білу", який включає механічну і хімічну обробку носія - пемзи та нанесення на її поверхню термічно або хімічно відновленого металічного срібла [1].

Механічна обробка пемзи полягає в подрібненні великих шматків пемзи, після чого її просівають через сито з відбором гранул розміром 2-5мм, котрі потім обробляють нітратною кислотою ( $\omega$  ( $\text{HNO}_3$ )=60%). Цю операцію здійснюють при 343K терміном 8 годин для максимального витягнення сполук Феруму, які є каталітичною отрутою срібла у процесі окиснення метанола у формальдегід. Після цього гранули пемзи переносять на нутч-фільтр, де відділяють їх від розчину кислоти, а її залишки відмивають на ньому при 343K дистильованою водою до негативної проби на іони  $\text{NO}_3^-$ . Далі гранули висушують при 343K, поміщують в реактор і просочують їх водним розчином

Аргентум нітрату, упарюють залишки води при 343K, а потім прожарюють при 923K впродовж двох годин з метою термічного відновлення катіону Аргентуму до металічного стану. Масова частка нанесеного таким чином срібла становить 40% від маси всього каталізатора. Такий каталізатор називають каталізатором СНП ("срібло нанесене на пемзу").

Недоліком відомого способу приготування нанесеного срібного каталізатора є те, що після вищолочення із пемзи сполук Феруму утворюється багато відкритих та напівглухих пор, в яких може відкладатися срібло. Внаслідок збільшення терміну дифузії формальдегіду з поверхні срібла, яке знаходиться в таких порах, він може зазнавати цілої низки подальших негативних хімічних перетворень [1], наприклад:



Недоліком описаного способу є також і те, що навіть при досить значній концентрації нанесеного срібла ( $W(\text{Ag}) \sim 40\%$ ) певна частина поверхні пемзи залишається некривитою металічною плівкою, а містить високодисперсні взаємодіючі з носієм іони і кластери Аргентуму. Останні приймають участь у

UA (11) 37391 (13) U

каталітичному процесі поряд з крупними агрегатами срібла, але, нажаль, спричиняють неселективне окиснення метанолу в метаналь. У такому стані може перебувати від 6 до 8% нанесеного срібла. Його практично неможливо відмити від носія нітратною кислотою. Це призводить до того, що каталізатори СНП практично не регенерують, а піддають повній руйнації для витягнення срібла, що прикило у носій.

Причину утворення вказаних вище іонів і клас-терів Аргентуму з алюмосилікатними носіями можна пояснити тим, що в алюмосилікатах, до яких відносять і пемзу, внаслідок часткової заміни атомів Силіцію на атоми Алюмінію, з'являються умови для виникнення надлишкового негативного заряду, наприклад,  $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$  або  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ , що обумовлені різницею валентних станів атомів Силіцію (IV) і Алюмінію (III).

Активними центрами срібного каталізатора окиснення метанолу в формальдегід вважають катіони  $\text{Ag}^+$ . Тому фактори, що дестабілізують такий іонний стан Аргентуму, тобто зменшують вказаний позитивний ефективний заряд на ньому за рахунок негативного заряду або сильного електронодонорного впливу іонів Оксигену  $\text{O}^{\delta-}$ , що входять до складу носіїв або модифікаторів срібла, сприяють погіршенню каталітичних властивостей в процесі синтезу формальдегіду.

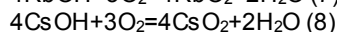
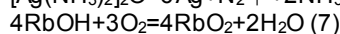
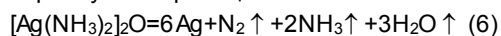
Найбільш близьким за своєю суттю є спосіб [2] одержання срібного каталізатора, який включає подрібнення носія (пемзи), відбір гранул заданого розміру, обробку їх нітратною кислотою при 343К терміном 8 годин, відфільтровування і відмивання цих гранул від іонів  $\text{NO}_3^-$  при 343К, сушіння їх при 343К, приготування розчину Аргентум нітрату, введення в нього сполук Рубідію або Цезію, просочення носія утвореним розчином модифікатора, висушування просочених гранул при 343К терміном 2 години з подальшим прожарюванням їх при 923К. При цьому масова частка нанесеного на пемзу срібла дорівнює  $W(\text{Ag})=15\%$ , а модифікатора - оксиду Рубідію ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ) або Цезію ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) - 1%, що по відношенню до усїєї маси каталізатора складає 0,15%.

Недоліком прототипу є те, що модифікування срібла такими оксидами перед нанесенням його на пемзу погіршує показники процесу окисної конверсії метанолу в формальдегід. Це можна пояснити тим, що оксигеновмісні сполуки у складі каталізаторів у процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід можуть бути активними лише тоді, коли елементи, що входять до їх складу, доволі легко переходять у проміжні ступені окиснення.

Задачею даної корисної моделі є спосіб одержання срібного каталізатора, носій якого має більш високу каталітичну активність та низьку спроможність до науглецювання (як срібла, так і його носія).

Поставлена задача розробки способу приготування срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід досягається тим, що включає подрібнення пемзи, відбір гранул шляхом просіювання, обробку отриманих гранул нітратною кислотою для витягнення сполук Феруму, фільтру-

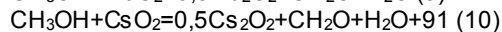
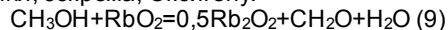
вання, відділення їх від надлишку  $\text{HNO}_3$ , відмивання від іонів  $\text{NO}_3^-$  дистильованою водою при 343К, згідно корисної моделі, що після сушіння гранул поверхню носія просочують спиртовим розчином модифікатора із гідроксидів Рубідію або Цезію з подальшим просушуванням при  $323\pm 5\text{K}$ , далі оброблений носій просочують амоніачним розчином Аргентум (+1) оксиду, а потім висушують при 323К і прожарюють при  $740\pm 5\text{K}$  на повітрі впродовж двох годин до утворення металічного срібла і надпероксидів Рубідію або Цезію внаслідок перебігу таких реакцій:



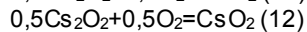
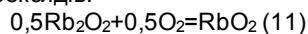
Принципова відмінність запропонованого способу виготовлення каталізатора від прототипу полягає в тому, що:

- по-перше, за допомогою надпероксидів Рубідію і Цезію вдається, по-перше, механічно ізолювати поверхню алюмосилікатного носія від взаємодії її з іонами Аргентуму ( $\text{Ag}^+$ ), які утворюються внаслідок участі срібла у процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід. Це пояснюється тим, що іонні радіуси Рубідію і Цезію відповідно у 1,72 і 1,86 рази більші за іонний радіус Аргентуму у їх оксигеновмісних сполуках, тому  $\text{RbO}_2$  і  $\text{CsO}_2$  виконують роль своєрідного прошарку, який блокує доступ іонів  $\text{Ag}^+$  до негативно заряджених частинок  $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$  та  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ , що знижують ефективний заряд іону  $\text{Ag}^+$ , а отже і каталітичні властивості срібла;

- по-друге,  $\text{RbO}_2$  або  $\text{CsO}_2$  при взаємодії з метанолом, на відміну від  $\text{Rb}_2\text{O}$  або  $\text{Cs}_2\text{O}$ , можуть переходити у сполуки з меншим ступенем окиснення, зокрема, Оксигену:



Продукти відновлення надпероксидів -  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  або  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ , які при цьому утворюються, внаслідок взаємодії з іншим учасником реакції - діоксигеном - знову окиснюються у сполуки з більшим ступенем окиснення атома Оксигену, тобто до вихідних надпероксидів:



Отже, якщо за активні центри надпероксидів взяти іони  $\text{O}_2^-$ , то надлишковий негативний заряд частинок пемзи  $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$  та  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  буде стабілізувати заряд саме цих іонів  $\text{O}_2^-$  при умові модифікування пемзи сполуками складу  $\text{RbO}_2$  і  $\text{CsO}_2$ . В такому разі усувається можливість дестабілізації іонного стану Аргентуму ( $\text{Ag}^{+5}$ ) вказаними частинками, тобто погіршенню його каталітичних властивостей. Спосіб дозволяє:

- одержати нанесений каталізатор, у якому окисна конверсія метанолу в формальдегід здійснюється не тільки на нанесеній каталітично-активній речовині - сріблі, але й на носіїві, що попередньо модифікований надпероксидами Рубідію і Цезію, і таким чином зменшити масову частку срібла в каталізаторі;

- знизити поруватість поверхні носія в залежності від концентрації модифікатора ( $RbO_2$  або  $CsO_2$ );

- практично усунути проникливість (тобто виключення із процесу) срібла в носій;

- звести на нівець дестабілізацію іонного стану Аргентуму;

- практично запобігти науглецюванню нанесеного срібного каталізатора (його оборотну дезактивацію) завдяки наявності в  $RbO_2$  або  $CsO_2$ , поперше, менш відчутного основного характеру, подруге, досить сильно виражених окисних властивостей у порівнянні з  $Rb_2O$  або  $Cs_2O$ .

Властивості зразків нанесеного срібного каталізатора, що виготовлено у відповідності із описаним способом, представлено у таблиці. Оптимальний варіант способу відображено у прикладі.

#### Приклад

Алюмосилікатний носій, наприклад, пемзу "білу", розміром гранул від 2 до 5мм, масою 864,60г просочують спиртовим розчином  $RbOH$  або  $CsOH$  об'ємом  $0,87\text{дм}^3$  з масовою часткою  $RbOH$  1,544% або  $CsOH$  - 1,61%, що в розрахунку на пероксиди відповідно Рубідію і Цезію, по відношенню до пемзи становить 1,75%. Далі оброблений носій вису-

шують при 323К для утворення сухого залишку, після чого здійснюють його просочення амоніачним розчином Аргентум (+1) оксиду, а потім сушать при тій же температурі. При цьому вихідна маса  $AgNO_3$  дорівнює 188,889г, що в перерахунку на металічне срібло становить 12% від маси усього каталізатора. Температура розкладання амоніачного комплексу (рівняння реакції 6) 740К достатня і для одночасного перебігу процесів, позначених рівняннями реакцій (7) і (8). В результаті одержано носій з поруватістю 28,8%, питомою поверхнею  $0,72\text{м}^2/\text{г}$  та рН каталізатора 7,36. При використанні срібного каталізатора з таким носієм мольний вихід формальдегіду становить 74,3%, а масова частка срібла, що проникла в модифікований носій за 300 годин роботи каталізатора складає всього 0,05%. При цьому масова частка срібла, нанесеного на носій становить тільки 12%, а масова частка модифікатора по відношенню до пемзи - 2,0%, а по відношенню до усієї маси каталізатора - 1,76%.

Термін випробування зразків, у виробничих умовах Северодонецького ВО "Азот" становить 300 годин, температура 923К, навантаження по  $CH_3OH$   $100\text{г}/\text{см}^2\text{год.}$ ,  $O_2/CH_3OH=0,33$ .

Таблиця

Основні стадії приготування та технологічні характеристики зразків нанесених срібних каталізаторів

№ п/п	Стадії приготування та технологічні характеристики нанесених срібних каталізаторів	№ зразка					Прототип
		Поza межею	1	2	3	Поza межею	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Стадії підготовки носія:						
1	Обробка відібраних гранул нітратною кислотою: терміном, год. при температурі, К	8 343	8 343	8 343	8 343	8 343	8 343
2	Фільтрування і відмивання гранул від іонів $NO_3^-$ при температурі, К	343	343	343	343	343	343
3	Сушіння гранул при температурі, К	343	343	343	343	343	343
4	Просочування гранул спиртовим розчином $RbOH$ або $CsOH$	Так	Так	Так	Так	Так	Hi
5	Висушування просочених гідроксидами Рубідію або Цезію гранул носія при температурі, К терміном, год.	313 1	318 1	323 1	328 1	333 1	Hi Hi
	Стадії підготовки сполук Аргентум у з метою просочення ними носія:						
1	Приготування розчину Аргентум нітрату з $W(AgNO_3)=64\%$	Так	Так	Так	Так	Так	Так
2	Введення в цей розчин сполук Рубідію або Цезію	Hi	Hi	Hi	Hi	Hi	Так
3	Обробка розчину $AgNO_3$ амоній гідроксидом з $W(NH_3 \cdot H_2O)=5\%$ з метою одержання осаду $Ag_2O$	Так	Так	Так	Так	Так	Hi
4	Фільтрування і відмивання $Ag_2O$ від іонів $NO_3^-$ ;	Так	Так	Так	Так	Так	Hi
5	Обробка осаду $Ag_2O$ амоній гідроксидом з $W(NH_3 \cdot H_2O)=25\%$ з метою одержання амоніачного комплексу Аргентум (+1) оксиду	Так	Так	Так	Так	Так	Hi
6	Просочення носія розчином Аргентум нітратом, що містить сполуки Рубідію або Цезію	-	-	-	-	-	Так
7	Просочення носія, попередньо модифікованого сполуками Рубідію або Цезію, амоніачним розчином Аргентум (+1) оксиду	Так	Так	Так	Так	Так	Hi

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
8	Висушування гранул носія, просочених сполуками Аргентуму при, К терміном, год.	323 1	323 1	323 1	323 1	323 1	343 2
9	Прожарювання гранул носія, просочених сполуками Аргентуму при температурі, К терміном, год.	730 2	735 2	740 2	745 2	750 2	923 2
10	Масова частка срібла, нанесеного на носій, %	10	11	12	12	14	15
11	Масова частка модифікатора по відношенню до маси каталізатора, %	1,32	1,54	1,76	1,98	2,2	1,0
12	Загальна поруватість каталізатора, %	34,0	29,2	28,8	28,3	28,0	44
13	Питома поверхня каталізатора, м /г	0,78	0,76	0,72	0,70	0,68	0,85
14	pH поверхні каталізатора	7,32	7,34	7,36	7,37	7,38	7,22
15	Мольний вихід формальдегіду на носії, %	30,2	33,6	35,4	35,6	35,8	4,5
16	Мольний вихід формальдегіду на срібному каталізаторі, %	73,7	74,1	74,3	74,6	75,0	71,6
17	Масова частка срібла, яка проникла в носій за 300год. роботи каталізатора при 923К	0,37	0,3	0,25	0,24	0,23	1,05
18	Масова частка вуглецевих відкладень після 300год. роботи	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,43

Як видно із таблиці, на срібному каталізаторі з носієм, що модифіковано  $RbO_2$  або  $CsO_2$ , можна отримати більш високий вихід цільового продукту при меншій масовій частці нанесеного срібла.

Приготування срібного каталізатора за запропонованим способом дозволяє забезпечити такі переваги:

- зменшити поруватість поверхні носія, а отже і досягти більшої однорідності - нивілювати піки і гострі грані на поверхні носія, які внаслідок довготривалої експлуатації срібла у відповідному середовищі при 873-923К, оголяються, і призводять до додаткового розпаду формальдегіду і навуглецювання поверхні каталізатора;

- зменшити масову частку срібла, що проникло у носій, завдяки механічному блокуванню поверхні носія надпероксидами Рубідію і Цезію;

- уникнути зменшення ефективності дії каталізатора через усунення можливості утворення високодисперсних, взаємодіючих іонів і кластерів Аргентуму з носієм;

- зменшити відкладення Карбону за рахунок збільшення pH поверхні носія;

- збільшити мольний вихід формальдегіду на модифікованому носії практично у 8 разів у порівнянні із чистою пемзю „білою”, тобто підвищити ефективність дії усього срібного каталізатора в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід.

- забезпечити більш високий вихід формальдегіду на каталізаторі з модифікованим цим способом носієм на 3,6%, при одночасному зменшенні масової частки нанесеного срібла в каталізаторі на 20% по відношенню до прототипу.

Джерела інформації:

1. Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, - 1984.

2. Пестряков А.И., Давыдов А.А. Активные центры серебряных катализаторов окисления метанола // Кинетика и катализ, 1994, Т.35, №2, С.279.