



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52784 (13) U
(51) МПК (2009)
B01J 20/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

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

1

2

(21) u201002314

(22) 01.03.2010

(24) 10.09.2010

(46) 10.09.2010, Бюл.№ 17, 2010 р.

(72) БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, РУСІНОВ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, ЛОБОЙКО ОЛЕКСІЙ ЯКОВИЧ, ГРИНЬ ГРИГОРІЙ ІВАНОВИЧ, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, ШАБАНОВА ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА, КАЗАКОВ ВАЛЕНТИН ВАСИЛЬОВИЧ, РОМЕНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ, САЗОНТОВ ВІКТОР ІГНАТОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб приготування волоснистого срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід, який включає подрібнення природного носія, додавання до нього силіцієвмісної речовини до утворення заданого силікатного модуля, змішу-

вання вихідних компонентів із аргентумвмісним компонентом, формування гранул розміром 2-3мм, сушіння та їх прожарювання, який відрізняється тим, що гранули пемзи просочують золем, отриманим в результаті змішування спиртового розчину гідролізату етилсилікату, який містить алюміній нітрат, з водним розчином амоній карбонату, витримують їх на повітрі до переходу золю в гель, висушують за температури 323К протягом 24 годин, прожарюють за температури 973К впродовж двох годин для отримання заданого силікатного модуля 14:1 на поверхні носія, а потім просочують розчином $[Ag(NH_3)_2]OH$ (діамінаргентум (+1) гідроксидом), змішаним з уротропіном, висушують за температури 323К протягом двох годин і прожарюють за температури $563\pm 5K$ впродовж двох годин.

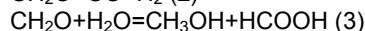
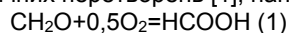
Корисна модель, що пропонується, відноситься до галузі хімічної технології, а саме, до одержання нанесених каталізаторів, що рекомендуються для використання у разі газофазного каталітичного окиснення спиртів, зокрема - метилового у формальдегід.

Відомим є спосіб приготування нанесеного срібного каталізатора процесу каталітичного окиснення метанолу 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 2-3мм, котрі потім обробляють нітратною кислотою ($\omega(HNO_3)=60\%$). Цю операцію здійснюють за температури 343К терміном 8 годин для максимального витягнення сполук Феруму, які є каталітичною отрутою срібла у процесі окиснення метанолу у формальдегід. Після цього гранули пемзи переносять на нутч-фільтр, де відділяють їх від розчину кислоти, а її залишки на них відмивають дистильо-

ваною водою до негативної проби на іони NO_3^- . Далі гранули висушують за температури 343К, помішують в реактор і просочують їх водним розчином аргентум нітрату, упарюють залишки води за температури 343К, а потім прожарюють за температури 923К 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").

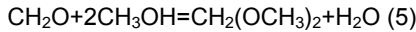
Недоліком відомого способу-аналога приготування нанесеного срібного каталізатора є те, що після вищолочення із пемзи сполук феруму утворюється багато відкритих та напівглухих пор, в яких може відкладатися срібло. Внаслідок збільшення терміну дифузії з поверхні срібла, яке знаходиться в таких порах, формальдегід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



(13) U

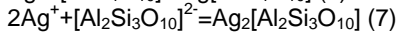
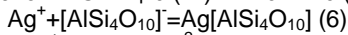
(11) 52784

(19) UA



Недоліком описаного способу є також і те, що навіть за досить значної концентрації нанесеного срібла ($W(\text{Ag}) \sim 40\%$) певна частина поверхні пемзи залишається невикритою плівкою металічного Ag, а містить кластери Аргентуму, які утворюються внаслідок взаємодії іонів Ag^+ з носієм. Останні приймають участь у каталітичному процесі поряд з крупними агрегатами срібла, але, на жаль, 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 проникло у носій.

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



Ще одним недоліком, викликаним наявністю в носії часток $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$ та $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ є те, що за рахунок своїх негативних зарядів вони призводять до дестабілізації іонного стану Аргентуму, тобто до зменшення позитивного ефективного заряду катіонів $\text{Ag}^{\delta+}$, які є активними центрами срібного каталізатора окиснення метанолу в формальдегід, а отже і до погіршення каталітичних властивостей срібла в зазначеному процесі.

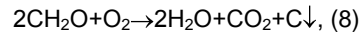
Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб приготування срібного каталізатора процесу парціального окиснення метанолу у формальдегід [2], який включає подрібнення природного носія, додавання до нього силіційвмісної речовини (кремнієва кислота $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) до утворення заданого силікатного модуля, змішування вихідних компонентів із аргентумвмісним компонентом, формування гранул розміром 2-3мм, сушіння і їх прожарювання.

Недоліком прототипу є те, що вже в процесі приготування срібно-керамічних каталізаторів внаслідок прожарювання їх на повітрі, має місце окиснення срібла до Ag^+ і подальша взаємодія його з оксидними компонентами носія. Сутність взаємодії полягає в обміні іонів Ag^+ поверхні каталізатора на іони Na^+ і K^+ . Внаслідок цього поверхня каталізатора, яка повинна приймати участь в каталізі, збагачується йонами лужних металів переважно із об'єму носія і збіднюється на іони Ag^+ -активних центрів каталізатора процесу окисної конверсії метанолу в формальдегід.

Промислові випробування срібно-керамічного каталізатора прототипу в умовах ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" показали, що його повне завуглецювання, яке призводить до нездатності подальшої експлуатації, відбувається вже через 12 діб безперервної роботи.

До недоліків прототипу можна віднести і значно високу температуру прожарювання зразків

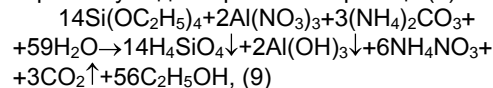
срібно-керамічних каталізаторів 1173-1623К, яка сприяє утворенню алюмосилікатних шпінелей певного складу залежно від співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Так для $M=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2:1$ такою температурою є 1223К, для $M=4:1$ - 1243К, для $M=6:1$ - 1283К і нарешті для $M=9:1$ - 1400К. Таким чином виникають умови утворення негативно заряджених частинок можливого складу: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ і $[\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{22}]^{2-}$, які можуть вступати у взаємодію з іонами Ag^+ з утворенням кластерів і таким чином виключати срібло із участі в каталізі з одночасним підсиленням завуглецювання каталізатора за рахунок ініціювання побічного процесу окиснення:



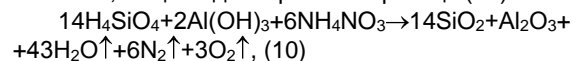
який знижує мольний вихід основного продукту процесу - формальдегіду.

Задачею даної корисної моделі є підвищення каталітичної активності і терміну експлуатації срібного каталізатора, а також зниження його завуглецювання.

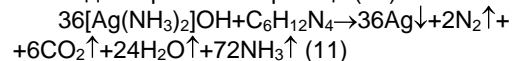
Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і включає подрібнення природного носія, додавання до нього силіційвмісної речовини до утворення заданого силікатного модуля, змішування вихідних компонентів із аргентумвмісним компонентом, формування гранул розміром 2-3мм, сушіння та їх прожарювання, і відрізняється тим, що гранули пемзи просочують золем, отриманим в результаті змішування спиртового розчину гідролізату етилсилікату, який містить алюміній нітрат, з водним розчином амоній карбонату згідно з рівнянням реакції (9):



витримують їх на повітрі до переходу золя в гель, висушують за температури 323К протягом 24 годин, прожарюють за температури 973К впродовж двох годин для отримання заданого силікатного модуля на поверхні носія $M=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, що дорівнює 14:1, як це видно з рівняння реакції (10):



а потім просочують розчином $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (діамінаргентум (+1) гідроксидом), змішаним з уротропіном, висушують за температури 323К протягом двох годин і прожарюють за температури $563 \pm 5\text{K}$ впродовж двох годин до повного відновлення срібла згідно з рівнянням реакції (11):



Внаслідок вищесказаного утворюється так зване "волоснисте" срібло, тобто срібло, поверхня якого вкрита тонкими волосинками срібла, яке видавлюється із маси срібла назовні відновником - уротропіном. Для закріплення утвореної структури волоснистого срібла модифікований носій спочатку висушують за температури 323К, а потім прожарюють за температури $563 \pm 5\text{K}$ впродовж двох годин.

Використання запропонованої корисної моделі, що включає подрібнення природного носія, додавання до нього силіційвмісної речовини до утворення заданого силікатного модуля, змішування

вихідних компонентів із аргентумвмісним компонентом, формування гранул розміром 2-3мм, сушіння та їх прожарювання, і відрізняється тим, що гранули пемзи просочують золам, отриманим в результаті змішування спиртового розчину гідролізату етилсилікату, який містить алюміній нітрат, з водним розчином амоній карбонату, витримують їх на повітрі до переходу золя в гель, висушують за температури 323К протягом 24 годин, прожарюють за температури 973К впродовж двох годин для отримання заданого силікатного модуля 14:1 на поверхні носія, а потім просочують розчином $[Ag(NH_3)_2]OH$ (діамінарґентум (+1) гідроксидом),

змішаним з уротропіном, висушують за температури 323К протягом двох годин і прожарюють за температури 563 ± 5 К впродовж двох годин, дає можливість отримати «волоснистий» срібний катализатор, у якого конверсія метанолу в формальдегід здійснюється не тільки поверхнею срібла, але й на нановолосинках срібла, якими вкрита ця поверхня, що значно збільшує питому поверхню срібла в катализаторі і тим самим підвищує його ефективність.

Спосіб виготовлення волоснистого срібного катализатора представлено в табл.1.

Таблиця 1

Основні стадії приготування та технологічні характеристики зразків нанесених катализаторів із волоснистого срібла

№	Стадії приготування та технологічні характеристики зразків нанесених катализаторів із волоснистого срібла	Параметри					Прототип
		Поза межею	1	2	3	Поза межею	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Стадії приготування модифікованого носія						
1	Подрібнення великих шматків пемзи з подальшим просіюванням та відбором гранул 2-3мм	Так	Так	Так	Так	Так	Так
2	Приготування спиртового розчину гідролізату етилсилікату з $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
3	Змішування спиртового розчину за п.2 із водним розчином $(NH_4)_2CO_3$ з метою одержання комплексного золя	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
4	Просочення гранул пемзи розчином за п.3.	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
5	Витримування просочених гранул пемзи за п.4 на повітрі для переходу золя в гель: термін, год	Так 24	Так 24	Так 24	Так 24	Так 24	Ні -
6	Висушування гранул: температура, К термін, год	323 24	323 24	323 24	323 24	323 24	Ні -
7	Прожарювання висушених гранул: температура, К термін, год	973 2	973 2	973 2	973 2	973 2	1373 4
8	Приготування сумісного водного розчину $[Ag(NH_3)_2]OH$ з уротропіном	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
9	Просочення модифікованого носія сумісним розчином $[Ag(NH_3)_2]OH$ з уротропіном	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
10	Висушування модифікованого носія, просоченого сумісним розчином $[Ag(NH_3)_2]OH$ з уротропіном за температури, К терміном, год	Так 323 2	Так 323 2	Так 323 2	Так 323 2	Так 323 2	Ні - -
11	Прожарювання висушеного модифікованого носія, просоченого сумісним розчином $[Ag(NH_3)_2]OH$ з уротропіном: за температури, К терміном, год	Так 555 2	Так 558 2	Так 563 2	Так 568 2	Так 573 2	Ні - -
12	Масова частка срібла, в катализаторі, %	10,5	11,0	12,0	12,0	14,0	6,0
13	Наявність нановолосинок Ag	Так	Так	Так	Так	Так	Ні
14	Силікатний модуль нанесеного шару	10/1	14/1	14/1	14/1	16/1	9/1
15	Мольний вихід формальдегіду, % після: а) 4 годин; б) 336 годин.	75,2 74,4	75,6 75,0	75,8 75,3	75,8 75,3	75,8 75,3	73,0 0

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8
16	Масова частка вуглецевих відкладень після 336 годин безперервної роботи, %	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	12
17	Масова частка срібла, яка проникла з поверхні каталізатора в об'єм носія за 336 годин безперервної роботи каталізатора за температури 923К	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10	4,00

Як видно із таблиці, на каталізаторі із волоснистого срібла на носії - пемзі, попередньо вкритій шаром суміші оксидів силіцію і алюмінію в мольному співвідношенні 14:1, можна отримати більш високий вихід цільового продукту незалежно від терміну експлуатації.

Найкращі показники одержано у разі використання параметрів способу, що вказано в прикладі.

Приклад

Алюмосилікатний носій, пемзу "білу", подрібнюють до розміру гранул від 2 до 3мм, просочують золам, отриманим в результаті змішування спиртового розчину гідролізату ETC-32 разом з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, до якого додають водний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Витримують просочені гранули пемзи на повітрі впродовж 24 годин з метою переходу золю в гель. Висушують такі гранули за температури 323К впродовж 24 годин і прожарюють на повітрі у муфельній печі за температури 973К терміном дві години для отримання на поверхні гранул суміші оксидів з модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14/1$.

Охолоджені гранули носія, поверхня яких вкрита шаром суміші оксидів з мольним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14:1$, просочують розчином, який містить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ і уротропін. Висушують такі гранули на повітрі за температури 323К протягом двох годин і прожарюють у муфельній печі за температури $563 \pm 5\text{K}$ 2 години до повного відновлення срібла уротропіном. За таких умов одержують каталізатор з масовою часткою нанесеного волоснистого срібла 12% і значенням силікатного модуля 14:1.

Мольний вихід формальдегіду через 336 годин безперервної роботи зразків такого каталізатора у виробничих умовах ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" становив 75,3%, масова частка срібла, який проник в носій становить 0,10% проти 4,0%, а масова частка вуглецевих відкладень складає всього 0,3% проти 12% у прототипі.

Принципова відмінність запропонованого способу виготовлення каталізатора від прототипу полягає в тому, що: попереднє створення покриття на гранулах пемзи шаром суміші оксидів силіцію (IV) і алюмінію (III) із заданим співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14:1$ дає змогу, по-перше, створити більш значне число сильних кислотних центрів, обумовлених саме мольним співвідношенням оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14/1$, що сприяє підвищенню мольного виходу формальдегіду, по-друге, виключити існування на поверхні носія кристалів алюмосилікатної шпінелі, синтез якої настає за більш високих температур (1400К), вона спроможна утворювати з аргентум-іонами міцно зв'язані кластери і частково виключати срібло із участі в

каталітичному процесі. По-третє, можна уникнути присутності домішок Na_2O і K_2O , характерних для каоліну і інших природних алюмосилікатів, іони Na^+ та K^+ яких здібні обмінюватися з іонами Ag^+ і викликати завуглецювання поверхні каталізатора за рахунок часткової нейтралізації кислотних центрів. По-четверте, дає можливість виключити наявність на поверхні носія оксидів досить активних металів Mg, Ca та Ti, а отже і негативний електроннодонольний вплив їх атомів кисню $\text{O}^{\delta-}$ на $\text{Ag}^{\delta+}$ каталізатора через те, що саме іони $\text{Ag}^{\delta+}$ і є активними центрами срібних каталізаторів окисної конверсії метанолу в формальдегід.

Зазначений спосіб приготування волоснистого срібного каталізатора процесу парціального окиснення метанолу у формальдегід невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з відомим рішенням запропонована корисна модель має такі переваги:

- дозволяє одержати нанесений каталізатор, у якому окисна конверсія метанолу в формальдегід здійснюється не тільки на масивній поверхні срібла, але й на нановолосинках срібла, якими інтенсивно вкрита ця поверхня. Це дозволяє значно збільшити питому поверхню срібла для контактування з реагентами, і таким чином зменшити масову частку срібла в каталізаторі;

- завдяки застосуванню уротропіну, як відновника амоніачного розчину срібла, здійснити відновлення останнього виключно на поверхні носія, а завдяки наявності нановолосинок і навіть назовні, а отже практично усунути проникливість срібла в носій;

- практично запобігти науглецюванню нанесеного срібного каталізатора (його оборотну дезактивацію) завдяки відсутності в алюмосилікатному прошарку оксидів основного характеру.

- використовувати алюмосилікатний носій будь-яких родовищ, незважаючи на їх поруваність і алюмосилікатний модуль.

- зменшити поруваність поверхні носія, а отже і досягти більшої однорідності - нивілювати піки і гострі грані на поверхні носія;

- зменшити масову частку срібла, що проникло у носій;

- уникнути зменшення ефективності дії каталізатора;

- зменшити відкладення Карбону;

- забезпечити більш високий вихід формальдегіду; забезпечити стійкий високий вихід формальдегіду.

Джерела інформації:

1. Огородников С.К. Формальдегид / С.К. Огородников. - Л.: Химия, - 1984. - 680с.
2. Батян Е.Ю. Структурно-фазовые превращения в системах серебро/керамика и их связь с ка-

талитическими свойствами в процессе парциального окисления метанола / Е.Ю. Батян, С.В. Матвейчук, Г.А. Браницкий // Кинетика и катализ, - 1995. - Т.36, №6. - С.889-893.