



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63853 (13) U
(51) МПК
B01J 23/56 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОГО НАНЕСЕНОГО СРІБНОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД

1

2

(21) u201102789

(22) 10.03.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) БУТЕНКО АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, ЛОБОЙКО ОЛЕКСІЙ ЯКОВИЧ, САВЕНКОВ АНАТОЛІЙ СЕРГІЙОВИЧ, РУСІНОВ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, РЕЗНІЧЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, СІНЧЕСКУЛ ОЛЕКСАНДР ЛЕОНІДОВИЧ, ЮРЧЕНКО ГАННА ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб регенерації відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора окисної конверсії метанолу у формальдегід, який включає просіювання

відпрацьованого каталізатора для відбору гранул розміром 2-3 мм, вкритих вуглецем і спеченим сріблом, окиснення вуглецевих відкладень, розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті, сушіння оброблених гранул та їх прожарювання, який **відрізняється** тим, що окиснення вуглецевих відкладень і розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті проводять одночасно у присутності озону та дії УФ-випромінювання за температури 333 К протягом півтори години, обробку гранул, вкритих аргентум нітратом, розчином амоніаку з його масовою часткою 25 %, змішаного з уротропіном до утворення аргентумдіамін нітрату, висушування їх за температури 323 К на повітрі і прожарювання за $T=563\pm 5$ К впродовж двох годин.

Корисна модель, що пропонується, належить до галузі хімічної технології, а саме до регенерації відпрацьованих нанесених срібних каталізаторів, що рекомендуються для використання у разі газо-фазного каталітичного окиснення спиртів, зокрема метилового, у формальдегід.

Відомим є спосіб регенерації відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора процесу каталітичного окиснення метанолу у формальдегід шляхом прожарювання його на повітрі з метою видалення вуглецевих відкладень за температури 353 К впродовж 5 годин; наступною обробкою його водним розчином оцтової кислоти з масовою часткою 2,5 % за температури 353 К тривалістю чотири години, подальшою промивкою водою терміном 3-5 хвилин з використанням ультразвукового (УЗ) поля. Регенований таким чином каталізатор висушують, прожарюють за температури 973 К терміном до двох годин і використовують в процесі окиснення метанолу у формальдегід [1].

Недоліком відомого способу-аналога регенерації нанесеного срібного каталізатора є, по-перше, його двостадійність: що як першу стадію передбачає окисну регенерацію нанесеного срібного каталізатора, тобто термічне видалення вуглецевих відкладень за температурних умов, що

викликає агломерацію срібла у глобули і "сповзання" його в окремі ділянки. Унаслідок цього утворюється значна поверхня пемзи, яка некрита сріблом. Застосуванням УЗ-поля неможливо досягти повторного рівномірного розподілу срібла по всій поверхні носія, яка б відповідала свіжовиготовленому нанесеному срібному каталізаторові, що є також недоліком відомого способу-аналога. По-друге, в процесі роботи нанесеного срібного каталізатора відбувається зміна кристалічної структури самого срібла: зменшення розмірів його зерен та викривлення кристалічної ґратки у бік її розширення, що негативно позначається на активності нанесеного срібного каталізатора. Вказані зміни також неможливо виправити за рахунок фізичної дії, а саме УЗ-поля, на відпрацьований нанесений срібний каталізатор. Це свідчить ще про один із суттєвих недоліків відомого способу регенерації нанесеного срібного каталізатора.

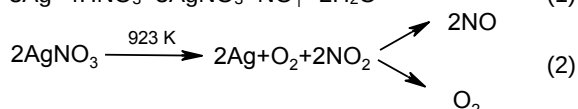
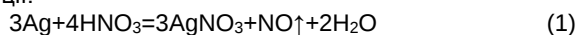
Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є спосіб регенерації нанесеного срібного каталізатора процесу парціального окиснення метанолу у формальдегід [2], який включає просіювання відпрацьованого каталізатора для відбору гранул розміром 2-3 мм, вкритих вуглецем і спеченим сріблом, окиснення вуглецевих відкла-

UA (11) 63853 (13) U

день, розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті, сушіння оброблених гранул та їх прожарювання.

Недоліком прототипу є необхідність прожарювання науглецьованого нанесеного срібного каталізатора за досить високої температури 1173 K та довготривалого терміну, який складає 5 годин, що негативно позначається на міцності носія - пемзи, а отже і каталізатора в цілому, а також на рівномірному розподілі срібла на його поверхні та збереженні дрібнокристалічної структури активного компонента.

Недоліком прототипу є також і те, що в процесі розчинення срібла в розведений нітратній кислоті, з метою одержання аргентум нітрату, а також прожарюванням вже здобутого AgNO_3 за $T=923\text{ K}$ у навколишнє середовище виділяються нітроген оксиди у відповідності за такими рівняннями реакції:



Вказані оксиди є екологічно небезпечними через їх спроможність руйнувати озоновий шар атмосфери Землі:



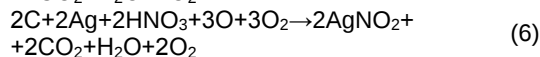
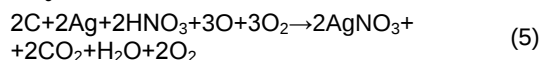
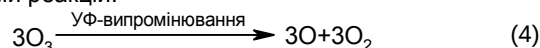
Ще одним недоліком прототипу є те, що він передбачає наявність декількох технологічних операцій регенерації, головними з яких є випалювання вуглецевих відкладень, рекристалізація срібла, яка полягає в розчиненні металу в розведений нітратній кислоті і прожарюванні висушеного просоченого утвореним аргентум нітратом носія.

Задачею даної корисної моделі є зменшення числа енерговитратних технологічних операцій, а також запобігання викидів нітроген (II) оксиду в атмосферу.

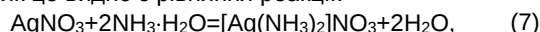
Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і включає просіювання відпрацьованого каталізатора для відбору гранул розміром 2-3 мм, вкритих вуглецем і спеченим сріблом, окиснення вуглецевих відкладень, розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті, сушіння оброблених гранул та їх прожарювання, і відрізняється тим, що окиснення вуглецевих відкладень і розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті проводять одночасно у присутності озону та дії УФ-випромінювання за температури 333 K протягом півтори години, обробку гранул, вкритих аргентум нітратом, розчином амоніаку з його масовою часткою 25 %, змішаного з уротропіном до утворення аргентумдіамін нітрату, висушування їх за температури 323 K на повітрі і прожарювання за $T=563 \pm 5\text{ K}$ впродовж двох годин.

Видалення вуглецевих відкладень і рекристалізацію срібла нітратною кислотою проводять у результаті однієї технологічної операції в присутності озону O_3 та дії УФ-випромінювання за температури 333 K впродовж півтори години. При цьому

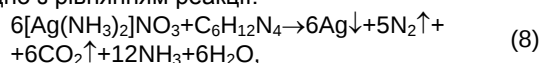
проходять фізико-хімічні процеси згідно з рівняннями реакцій:



потім додають до утвореного AgNO_3 розчин амоніаку з $\omega(\text{NH}_3)=25\%$, змішаного з уротропіном $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, з метою отримання аргентумдіамін нітрату, як це видно з рівняння реакції:



висушують на повітрі за температури 323 K протягом двох годин і прожарюють за температури $563 \pm 5\text{ K}$ впродовж 2 годин до повного хімічного відновлення аргентумдіамін нітрату уротропіном згідно з рівнянням реакції:



Внаслідок вищевказаного на поверхні носія утворюється так зване "волоснисте" срібло, поверхня якого вкрита тонкими, але досить міцними, внаслідок високої пластичності срібла, волосинками, які видавлюються із маси срібла назовні в момент відновлення уротропіном та газуватими продуктами його окиснення: азотом, амоніаком, карбон (IV) оксидом та водяною парою.

Використання запропонованої корисної моделі, що включає просіювання відпрацьованого каталізатора для відбору гранул розміром 2-3 мм, вкритих вуглецем і спеченим сріблом, окиснення вуглецевих відкладень, розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті, сушіння оброблених гранул та їх прожарювання відрізняється тим, що окиснення вуглецевих відкладень і розчинення срібла у розбавленій нітратній кислоті проводять одночасно у присутності озону та дії УФ-випромінювання за температури 333 K протягом півтори години, обробку гранул, вкритих аргентум нітратом, розчином амоніаку з його масовою часткою 25 %, змішаного з уротропіном до утворення аргентумдіамін нітрату, висушування їх за температури 323 K на повітрі і прожарювання за $T=563 \pm 5\text{ K}$ впродовж двох годин, що дає можливість отримати регенований волоснистий нанесений срібний каталізатор, у якого конверсія метанолу в формальдегід здійснюється не тільки поверхнею срібла, але і на нановолосинках срібла, якими вкрита ця поверхня, що значно збільшує питому поверхню срібла в каталізаторі, і тим самим підвищує його ефективність за рахунок більш легкого переходу срібла в окиснений стан. Це позитивно впливає на саморегенерацію срібла під час здійснення на ньому процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід, як відносно агломерації, так і науглецьовання.

Спосіб регенерації відпрацьованого срібного каталізатора представлено в табл.1.

Таблиця 1

№	Стадії регенерації та технологічні характеристики зразків нанесеного срібного каталізатора	Параметри					Прототип
		Поза межею	1	2	3	Поза межею	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Стадії регенерації відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора						
1	Просіювання відпрацьованого каталізатора та відбір гранул 2-3 мм	+	+	+	+	+	+
2	Прожарювання відпрацьованого каталізатора за: температури, К терміном, год.	-	-	-	-	-	1073 5
3	Приготування розчину нітратної кислоти з $\omega(\text{HNO}_3)=55\%$	+	+	+	+	+	+
4	Обробка прожареного за п. 2 нанесеного срібного каталізатора розчином HNO_3 за п. 3 при: температурі, К терміном, год.	-	-	-	-	-	333 3
5	Обробка відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора розчином HNO_3 за п. 3 у присутності озону та дії УФ-випромінювання за: температури, К терміном, год.	327 1,5	330 1,5	333 1,5	336 1,5	339 1,5	-
6	Висушування гранул нанесеного срібного каталізатора обробленого за п. 4 при: температурі, К терміном, год.	-	-	-	-	-	323 2
7	Приготування сумісного водного розчину амоніаку з $\omega(\text{NH}_3)=25\%$ та уротропіном	+	+	+	+	+	-
8	Просочення обробленого за п. 5 нанесеного срібного каталізатора розчином, виготовленим за п. 7	+	+	+	+	+	-
9	Висушування гранул нанесеного срібного каталізатора, обробленого за п. 8 при: температурі, К терміном, год.	323 2	323 2	323 2	323 2	323 2	-
10	Прожарювання, оброблених за п. 4 і висушених за п. 6 гранул нанесеного срібного каталізатора за: температури, К терміном, год.	-	-	-	-	-	923 2
11	Прожарювання, оброблених за п. 5, п. 8 та п.9 гранул нанесеного срібного каталізатора за: температури, К терміном, год.	557 2	560 2	563 2	566 2	569 2	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8
12	Об'єм нітроген (II) оксиду (н.у.), який виділився внаслідок регенерації за п. 2, п. 6 та п. 10 відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора масою 60 кг з масовою часткою срібла 37 %, м ³	-	-	-	-	-	10,3
13	Об'єм нітроген (II) оксиду (н.у.), який виділився внаслідок регенерації за п. 5, п. 6, п. 8, п. 9 та п. 11 відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора масою 60 кг з масовою часткою срібла 37 %, м ³	0	0	0	0	0	-
14	Мольний вихід формальдегіду, %, після: а) 10 год.; б) 336 год.; безперервної експлуатації регенованих нанесених срібних каталізаторів	74,8 74,0	75,0 74,3	75,2 74,5	75,2 74,5	75,2 74,5	72,1 71,4
15	Масова частка вуглецевих відкладень після 336 год. безперервної роботи, %	0,26	0,24	0,22	0,22	0,22	1,2
16	Масова частка срібла, яка проникла з поверхні каталізатора в об'єм носія за 336 год. безперервної роботи регенованого нанесеного срібного каталізатора за температури 923 К, %	0,25	0,22	0,19	0,19	0,19	0,8

Як видно із таблиці, на нанесеному срібному каталізаторові, регенованому у відповідності з запропонованим способом, можна отримати більш високий вихід цільового продукту незалежно від терміну експлуатації за меншої собівартості і головне практично без викидів екологічно небезпечних нітроген оксидів.

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

Приклад

Відпрацьований нанесений срібний каталізатор просявають, відбирають гранули від 2 до 3 мм, обробляють розчином розведеної нітратної кислоти з $\omega(\text{HNO}_3)=55\%$ в присутності озону та дії УФ-випромінювання за температури 333 К терміном півтори години. Обробляють такі гранули розчином амоніаку з $\omega(\text{NH}_3)=25\%$, попередньо змішаним з уротропіном, маса якого достатня для хімічного відновлення утвореного аргентум нітрату. Висушують ці гранули на повітрі за 323 К впродовж двох годин і прожарюють у муфельній печі за температури 563 ± 5 К терміном дві години для отримання на поверхні гранул хімічно відновленого металічного срібла.

Мольний вихід формальдегіду через 336 годин безперервної роботи на зразках, регенованого у відповідності з запропонованим способом нанесеного срібного каталізатора у виробничих умовах ЗАТ "Северодонецьке об'єднання "Азот" становив

74,5 % за нульовим об'ємом викидів нітроген оксидів в атмосферу та у двічі меншого числа енерговитратних технологічних операцій. Масова частка срібла, яке проникло в носій, менша ніж в чотири рази - 0,19 % проти 0,8 %, а масова частка вуглецевих відкладень складає усього 0,22 % проти 1,2 %.

Принципова відмінність запропонованого способу регенерації відпрацьованого в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід нанесеного срібного каталізатора від прототипу полягає у тому, що видалення вуглецевих відкладень і рекристалізацію срібла здійснюють у рамках тільки однією технологічною операцією завдяки застосуванню озону у присутності УФ-випромінювання. Останній як відносно срібла, так і відносно вуглецевих відкладень виконує роль окисника, перетворюючи їх відповідно до Ag_2O і CO_2 . Нітратна кислота в такому випадку відіграє роль лише солеутворювача, а не окиснювача, тому нітрозні гази унаслідок цього не виділяються. Відновлення аргентум нітрату відбувається не термічно, а хімічно - уротропіном, що також перешкоджає утворенню нітроген оксидів. Окиснення срібла і вуглецевих відкладень озоном у присутності УФ-випромінювання ($T=333$ К) не потребує застосування високих температур, а отже не супроводжується "сповзанням" і агломерацією срібла, а також його проникненням у вузькі пори носія, витягнення

срібла з яких потім стає практично неможливим і потребує повної руйнації нанесеного срібного каталізатора. Запобіганню проникнення срібла в носій сприяє також і відновлення сполук срібла із його амінокомплексу уротропіном за досить низької температури 563 К, бо в такому випадку срібло відкладається практично лише на поверхні носія, блокуючи вузькі пори, тобто місця формування вуглецевих відкладень.

Зазначений спосіб регенерації відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора процесу парціального окиснення метанолу в 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 проводити регенерацію відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора за одну технологічну операцію, досить низької температури і у більш ніж утричі скороченого терміну;

- здійснювати розчинення відпрацьованого срібла і його рекристалізацію без виділення екологічно шкідливих нітроген оксидів;

- зменшити масову частку срібла, що проникає в носій як під час експлуатації нанесеного срібного каталізатора, так і регенерації;

- підвищити ефективність дії регенованого нанесеного срібного каталізатора;

- зменшити масову частку вуглецевих відкладень;

- забезпечити більш високий вихід формальдегіду;

- забезпечити стійкий вихід формальдегіду впродовж виробничої експлуатації.

Джерела інформації:

1. Роменський А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И., и др. Ультразвук в гетерогенном катализе. - Севе-родонецк, - 2006. - 289 с.

2. Огородников С.К. Формальдегид. - Л.: Химия, - 1984. - 280 с.