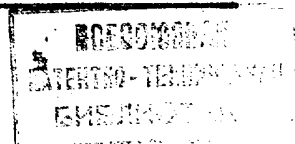




(51)5 В 01 J 37/02, 23/66

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- 1
- (21) 4027725/23-04
 - (22) 26.06.86
 - (31) 8501863
 - (32) 28.06.85
 - (33) NL
 - (46) 23.09.90. Бюл. № 35
 - (71) Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL)
 - (72) Госсе Боксхоорн, Отто Менте Вельтхейс, Аан Хендрик Кладинга (NL)
 - (53) 66,097.3(088.8)
 - (56) Патент Англии № 1413251, кл. В 01 J 23/66, опублик. 1975.
Патент США № 4356312, кл. 549-534, опублик. 1982.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

2

(57) Изобретение касается каталитической химии, в частности приготовления серебросодержащего катализатора для окисления этилена в этиленоксид, широко применяемого в химических синтезах. Цель - повышение активности катализатора. Для этого носитель получают смешением Al_2O_3 с сульфатом олова в количестве 1-23 мас.% в воде, последующим экструдированием и обжигом при $1400-1600^\circ C$. Далее носитель пропитывают водным раствором оксалата серебра, содержащего гидроксид цезия с последующим восстановлением до металлического серебра. В этих условиях частицы носителя по поверхности почти полностью покрыты частицами серебра, что в целом увеличивает активность катализатора. 1 табл.

Изобретение относится к способам приготовления серебросодержащих катализаторов для окисления этилена до этиленоксида.

Цель изобретения - получение катализатора с повышенной активностью за счет использования в качестве носителя смеси, полученной путем смешения оксида алюминия с сульфатом олова в количестве 1-23 мас.% в воде, экструдирования и обжига при $1400-1600^\circ C$.

Пример 1. 6,1 г сульфата олова в 160 мл воды смешивают со 133,3 г окиси алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), добавляя сульфат олова с водой в окись алюминия. В течение 8 мин смесь перемешивают в пластификаторе. Получен-

ную пасту экструдировывают. Полученные изделия определенной формы высушивают при $120^\circ C$, а затем обжигают при постепенно повышающейся температуре. Скорость повышения температуры до $500^\circ C$ равна $200^\circ C/ч$, после чего в течение 1 ч продолжают обжиг при $500^\circ C$, а затем в течение 2 ч температуру повышают до $1400^\circ C$, в течение 1 ч проводят обжиг при $1400^\circ C$. Объем пор сформованных изделий составляет $0,45 \text{ мл/г}^{-1}$, а средний диаметр пор 1,0 мкм. Отношение олово/алюминий на поверхности больше массового отношения олово/алюминий. Готовые сформованные изделия пропитывают водным раствором оксалата серебра, в ко-

торый добавляют гидроокись цезия. Пропитку проводят в течение 10 мин в вакууме, после чего изделие отделяют от раствора и на 10 мин помещают в горячий воздушный поток с температурой 250–270°C для превращения соли серебра в серебро. В качестве водного раствора оксалата серебра используют 28%-ный водный раствор серебра, в котором оксалат серебра используют в комплексе с диаминэтиленом и в который добавляют гидроокись цезия. После обработки горячим воздухом пропитанные изделия содержат 28 мас.% серебра (от общей массы катализатора) и 48 мас.ч. цезия на 1 млн мас.ч. катализатора в целом.

Полученный таким образом катализатор используют для получения этиленоксида из этилена и кислорода. Цилиндрический стальной реактор длиной 40 см с поперечным сечением 5 мм заполняют целиком частицами катализатора размером примерно 1 мм. Реактор помещают в ванну с псевдоожженным слоем, содержащим частицы оксида кремния и оксида алюминия. Через реактор пропускают газ следующего состава, мол.%: этилен 30; кислород 8,5; двуокись углерода 7; азот 54,5, и 5,5 ч. на 1 млн.ч. газа винилхлорида в качестве замедлителя. Объемная скорость равна $3300 \cdot 1,1^{-1} \text{ ч}^{-1}$, давление 15 бар, а температура зависит от заданной величины конверсии кислорода. Подключенное к реактору измерительное оборудование связано с ЭВМ для точного регулирования процесса конверсии и температуры. Концентрацию участвующих в реакции компонентов определяют способами газовой хроматографии и масс-спектрологии. Спустя 24 ч измеряют температуру реакции при 40%-ной конверсии кислорода, она равна 212°C.

Подобное испытание для стандартного катализатора S 839 показывает, что $T_{40} = 236^\circ\text{C}$. Оказалось, что T_{40} для содержащего серебро катализатора на 24°C ниже T_{40} для стандартного катализатора S 839 при одинаковых условиях реакции.

Пример 2. Содержащий серебро катализатор готовят аналогично примеру 1, за исключением, что при приготовлении носителя используют пятикратное количество сульфата олова (30,5 г). Катализатор, содержащий 18 мас.% серебра и 29 ч./мин цезия,

испытывают при 50%-ной конверсии кислорода. Размер частиц серебра на поверхности катализатора составляет 60 нм. Условия реакции не отличаются от примера 1 за исключением, что пропущавшийся через реактор газ не содержал двуокиси углерода.

Оказалось, что T_{50} для содержащего серебро катализатора по изобретению на 17°C ниже T_{50} для стандартного катализатора S 839 при одинаковых условиях реакции.

Пример 3. 4,21 г сульфата олова и 0,89 г фтористого цезия в 150 мл воды смешивают с 132,3 г оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) путем добавки водного раствора сульфата олова – фтористого цезия в оксид алюминия в течение 1 мин, смесь перемешивают в течение 10 мин в смесителе и экстрадируют. Полученные фигурные куски подвергают сушке в течение 12 ч при 120°C с последующим обжигом при постепенном повышении температуры. Обжиг начинают при температуре, повышающейся со скоростью от 200°C/ч до 500°C. В течение 1 ч обжиг продолжают при 500°C, после чего температуру повышают в течение 2 ч до 1500°C и продолжают обжиг в течение 1 ч при 1500°C. Объем пор фигурных кусков из оксида алюминия 0,41 мл/г⁻¹, а средний диаметр пор 1,66 мкм. Атомное отношение цезий/алюминий при взвешивании 0,003, а атомное отношение олово/алюминий 0,01. Фотоэлектронная рентгеноспектроскопия поверхности носителя показывает, что атомное отношение цезий/алюминий 0,042 и атомное отношение олово/алюминий 0,034.

Полученные фигурные куски пропитывают водным раствором оксалата серебра, в который добавляют гидроксид цезия. Пропитку осуществляют в течение 10 мин в атмосфере вакуума, после чего фигурные куски отделяют от раствора и помещают в поток горячего воздуха с температурой 250–270°C на 10 мин для превращения соли серебра в металлическое серебро. Концентрация оксалата серебра в водном растворе составляет 28% от массы серебра в водном растворе, в котором оксалат серебра соединяют с этилендиамином и в который добавляют раствор гидроксида цезия. После обработки горячим воздухом пропитанные таким образом

фигурные куски содержат 15,5 мас.% Ag (из расчета на массу катализатора) и 310 ч. на 1 млн (пропитанного) цезия на массу катализатора.

Серебряный катализатор, полученный описанным способом, подвергают испытанию. Цилиндрический стальной реактор длиной 15 см и диаметром 3 мм полностью заполняют частицами катализатора размером примерно 0,3 мм.

Реактор помещают в ванну, в которой в охлажденном состоянии находятся частицы оксида кремния и оксида алюминия. Через реактор пропускают газовую смесь следующего содержания, мол.%: этилен 30; кислород 8,5; двуокись углерода 7; азот 54,5 и 7 ч. на 1 млн газообразного хлористого винила в качестве замедлителя. Пространственная скорость равна $30000 \cdot 1,1^{-1} \text{ч}^{-1}$, давление 15 бар, а температура зависит от установки для конверсии кислорода. Измерительное оборудование подключают к реактору и к компьютеру. Конверсию и температуру контролируют с большой точностью. Концентрацию компонентов реакции определяют с помощью газового хроматографа. Испытание на устойчивость проводят при 30%-ной кислородной конверсии.

Температуру реакции при 35%-ной кислородной конверсии определяют в течение всего времени испытания. Определяют также избирательность в отношении оксида этилена. Спустя 30 дней установлено все количество полученного оксида этилена на 1 мл катализатора. Из замеров температур реакции рассчитывают подъем температуры ($^{\circ}\text{C}$) на момент, в который получают 1000 г оксида этилена на 1 мл катализатора (ΔT_{35}^{1000}). На основе замеров избирательности рассчитывают убывание избирательности (мол.%) на момент, в который могло быть получено 1000 г оксида этилена на 1 мл катализатора (ΔS_{35}^{1000}). Те же расчеты и замеры проводят во время испытаний на обычном катализаторе.

В таблице приведены относительные значения ΔS_{35}^{1000} и ΔT_{35}^{1000} в обычном серебряном катализаторе.

Частицы серебра на обычном коммерческом катализаторе через 30 дней эксплуатации в суровых условиях уже оказались спеченными друг с другом, в то время как серебро на предлагаемом катализаторе не обнаруживает

никаких следов агломерации спустя такое же время эксплуатации в суровых условиях. Следовательно, предлагаемый катализатор имеет гораздо большую устойчивость, чем обычный катализатор. Он показывает утрату избирательности 0,7% (по оксиду этилена) и потерю активности на основании повышения температуры на 2°C .

Предлагаемый катализатор имеет значения S_{40}^{-} и T_{40}^{-} 79,6% при 230°C соответственно (измеренные на катализаторе в нормальных условиях эксплуатации по GHSV в течение 330 ч⁻¹).

Пример 4. Готовят профилированный носитель из оксида алюминия с тем же соотношением Sn/Al Cs/Al аналогично примеру 3 (Sn/Al = 0,01; Cs/Al = 0,006). Режим обжига аналогичен примеру 3, кроме того, что продукт подвергают обжигу в течение 6 ч при 1600°C вместо 1500°C в течение 1 ч.

Носитель пропитывают водным раствором оксалата серебра вместе с диаминэтиленом, в который добавляют раствор гидроксида цезия и фтористого аммония. Пропитку носителя осуществляют аналогично примеру 3. Катализатор содержит 21,7 мас.% Ag (из расчета на массу катализатора), 420 ч. на 1 млн пропитанного цезия и 200 ч. на 1 млн фтора (из расчета на 1 млн мас.ч. катализатора).

Полученный серебряный катализатор используют для получения оксида этилена из этилена и кислорода. Эксперимент проводят аналогично примеру 3. Избирательность S_{40} 82,5%, а значение T_{40} 230°C .

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить серебросодержащий катализатор, в котором поверхность почти полностью покрыта частицами серебра, что приводит к повышению активности катализатора.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ приготовления серебросодержащего катализатора для окисления этилена до этиленоксида путем пропитки носителя на основе оксида алюминия водным раствором оксалата серебра, содержащим гидроксид цезия, с последующим восстановлением оксалата серебра до металлического серебра, отличающийся тем, что,

с целью получения катализатора с повышенной активностью, в качестве носителя используют смесь, полученную путем смешения оксида алюминия с

сульфатом олова в количестве 1-23 мас.% в воде, экструдированием и обжигом при 1400-1600°С.

5

При- мер	Катализатор		ΔS_{35}^{1000} , отн. %	ΔT_{35}^{1000} , отн. %
	мас. % Ag	ч. на 1 млн цезия		
1	15,5	310	20	20
Срав- ни- тель- ный	Обычный ка- тализатор		100	100

Составитель Н. Путова

Редактор А. Мотыль

Техред М. Ходанич

Корректор М. Пожо

Заказ 2840

Тираж 409

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101