



(51) МПК
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 47/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 201112015/04, 26.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.08.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.09.2008 DE 102008045148.7

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2012 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1110647 A2, 27.06.2001. EP 1696006 A1, 30.08.2006. US 2006192183 A1, 31.08.2006. US 20080103219 A1, 01.05.2008. US 20080193746 A1, 14.08.2008. US 20060167147 A1, 27.07.2006. EP 0818561 A1, 14.01.1994. US 6338830 B1, 15.01.2002. EP 1676625 A1, 05.07.2006. EA 7783 B1, 27.02.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.04.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/006170 (26.08.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/022923 (04.03.2010)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1, секция 1, этаж 3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

БРЕНК Марко (DE)

(73) Патентообладатель(и):

**АЛЛЬГЕМАЙНЕ ГОЛЬД-УНД
ЗИЛЬБЕРШАЙДЕАНШТАЛЬТ АГ (DE)****(54) СЕРЕБРЯНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа. Описан способ получения кристаллов серебра с распределением среднего размера частиц от 0.15 мм до 2.5 мм и пористым покрытием оксидных материалов, в котором а) кристаллы серебра контактируют с золь-гелевым раствором материалов, о которых идет речь, в растворителе, который содержит органический растворитель и б) получающиеся в результате

кристаллы серебра собирают, с) освобождают от органического растворителя и d) затем подвергают термической обработке при температуре между 50°C и точкой плавления серебра. Описано применение полученных кристаллов в качестве катализатора для получения формальдегида. Технический результат - увеличение активности катализатора получения формальдегида. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 табл., 1 пр.



(51) Int. Cl.
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 47/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2011112015/04, 26.08.2009**(24) Effective date for property rights:
26.08.2009

Priority:

(30) Convention priority:
01.09.2008 DE 102008045148.7(43) Application published: **10.10.2012 Bull. 28**(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **01.04.2011**(86) PCT application:
EP 2009/006170 (26.08.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/022923 (04.03.2010)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
seksija 1, ehtazh 3, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):

BRENK Marko (DE)

(73) Proprietor(s):

**ALL'GEMAJNE GOL'D-UND
ZIL'BERSHAJDEANSHTAL'T AG (DE)****(54) SILVER CATALYST FOR OBTAINING FORMALDEHYDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to field of catalyst. Described is method of obtaining silver crystals with distribution of average size of particles from 0.15 mm to 2.5 mm and porous coating of oxide materials in which a) silver crystals contact with sol-gel solution of said materials, in solvent, which contains organic solvent and b)

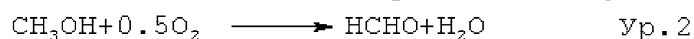
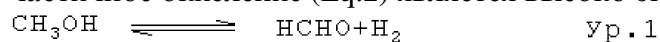
obtained as a result silver crystals are collected, c) released from organic solvent and d) then subjected to thermal processing at temperature between 50°C and point of silver melting. Described is application of obtained crystals as catalyst for obtaining formaldehyde.

EFFECT: increased activity of catalyst for obtaining formaldehyde.

10 cl, 3 dwg, 4 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения покрытых серебром катализаторов. Изобретение кроме того адресовано непосредственно к серебряным катализаторам и выгоде их использования в синтезе формальдегида.

Формальдегид (ФА) является одним из наиболее важных химикатов неспецифического действия; производство в ЕС в 2002 году составило более 3 миллионов тонн; в два раза больше, скорее всего, было произведено во всем мире (5,3 миллионов тонн (1989)) [К. Weissrnel, Н.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994]. ФА требуется в особенности для производства различных смол (фенол, меламин и т.д.) и полимеров. Синтез происходит в сущности непосредственно из метанола [К. Weissrnel, Н.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994; М. Qian, М.А. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211], хотя прямой синтез из метана был также изучен [Н. Berndt, А. Martin, А. Brückner, E. Schreier, D. Müller, Н. Kosslick, G.-U. Wolf, В. Lücke, J. Catal., 191 (2000) 384]. Синтез из метанола производится или посредством дегидрогенизации или посредством частичного окисления. В то время как дегидрогенизация (Ур.1) происходит эндотермическим образом (+84 кДж/моль), частичное окисление (Eq.2) является высоко экзотермическим (-159 кДж/моль).



Частичное окисление выполнено в два различных способа с различными катализаторами. Главные отличительные признаки представляют собой во-первых различные катализаторы, а во-вторых соблюдение пределов взрывоопасности MeOH в воздухе.

При способе с недостатком воздуха или контакта с серебром (BASF, Border), Bayer, Degussa, ICI, Celanese, DuPont, Mitsubishi, Mitsui, plant sizes: 80-135 kt/a of FA), используются содержания MeOH > 37.5 об.%. В способе с избытком воздуха, молибденом или FORMOX (Lummus, Montecatini, Hiag/Lurgi, Perstorp/Reichsdorf, plant sizes: 20-30 kt/a of FA), способ проводится при содержании MeOH < 7 об.%. Около 80% всех заводов работают посредством способа с недостатком воздуха или контакта с серебром; приблизительно 55% производства ФА в Западной Европе основаны на способе контакта с серебром [М. Qian, М.А. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211; Catalysis from A to Z, VCH Wiley, 2000, p.224].

Частичное окисление посредством способа с недостатком воздуха выполняется главным образом в два варианта: (i) способ с MeOH балластом (к примеру, Degussa, ICI) и (ii) способ с водяным балластом (BASF). Принимая во внимание, что неполная конверсия достигается в первом способе, в котором используются только MeOH и воздух, фактически полная конверсия может быть достигнута во втором способе с дополнительным измерением пара. Нормально работать со смесью MeOH/H₂O 60/40.

Доступные в настоящее время процессы, вместе с тем, все связаны с тем фактом, что серебряный катализатор становится спекшимся относительно быстро при реакционных температурах, и для газов становится все более трудным быть введенными, чтобы протекать через слой катализатора. Когда расходы в этом случае становятся слишком большими, формальдегидный завод должен быть остановлен, а катализатор заменен, что приводит к дорогой стоимости остановок производства. Огнеупорная способность воды позволяет достичь однородного распределения высокой температуры в способе с водяным балластом и защищает катализатор от чрезмерно быстрого "спекания". Кроме того, пар помогает предотвратить или минимизировать коксовое формирование. По этим причинам продолжительность службы серебряного катализатора в способе с водяным балластом значительно выше,

чем в способе с метаноловым балластом, хотя было бы желательно дополнительное увеличение срока службы (WO 0130492)

Известны в принципе для производства наночастицы серебряно-платиновые сплавы, у которых есть покрытие из пористого силикатного геля (Ultra-thin porous silica coated silver-platinum alloy nano-particle as a new catalyst precursor, Kai Man K. Yu, David Thompsett, Shik Chi Tsang, Chem. Commun., 2003, (13), 1522-1523). Однако, такие наночастицы являются неподходящими для синтеза формальдегида, так как они имеют слишком высокую объемную плотность, и для газов таким образом было бы очень трудно быть преобразованным, чтобы протекать через них при использовании в слое катализатора.

Таким образом задачей настоящего изобретения является определить способ для получения кристаллов серебра и определить непосредственно кристаллы серебра, которые улучшили бы срок службы по сравнению с кристаллами существующего уровня техники в синтезе формальдегида посредством способа с водяным балластом. В то же самое время не должно быть оказано негативное воздействие на другие параметры, такие как выход продукта за один проход в единицу времени, скорость каталитического обмена и активности.

Задача достигнута в соответствии с формулой изобретения.

В соответствии с процедурой, в способе получения кристаллов серебра с тонким пористым покрытием оксидного материала элементы выбраны из группы, которая состоит из алюминия, кремния, циркония, титана и их смесей, таким образом, что

а) кристаллы серебра контактируют с золь-гелевым раствором элементов, о которых идет речь, и

б) получающиеся в результате кристаллы серебра собирают,

с) освобождают от органического растворителя и

д) затем подвергают термической обработке при температуре между 50°C и точкой плавления серебра, раствор согласно поставленной задаче достигают способом, который является простым, и не менее выгодным для этого. Несмотря на покрытие, получающиеся в результате серебряные катализаторы являются одинаково активными, так же как и избирательные и приводят к выходам продукта за один проход в единицу времени столь же хорошим как и оригинальные используемые кристаллы серебра без соответствующего покрытия. В то же самое время покрытие, тем не менее, помогает противодействовать спеканию кристаллов серебра, что приводит к значительно увеличенному сроку службы катализаторов и, следовательно, к резкому снижению затрат в виду отсутствия замены катализатора. Кроме того, абсолютно удивительным является то, что заменой самого катализатора можно управлять более легко, так как материал, который будет меняться, не является затвердевшим, а может быть с легкостью удален из реактора по сравнению с обычно используемым материалом.

В настоящем способе, на этапе а) кристаллы серебра контактируют с золь-гелевым раствором элементов, о которых идет речь. Это предпочтительно сделано посредством простого смачивания кристалла соответствующим раствором.

Предпочтительно, этап а) выполняется в растворителе, который содержит органический растворитель. Кристаллы могут предпочтительно также быть введены в сосуд/реактор, который содержит золь-гелевый раствор, необязательно при перемешивании. Добавление может также быть полностью обратным.

Предпочтительно, золь-гелевый раствор является таким, в котором алкоксиды элементов, о которых идет речь являются растворенными в органической матрице.

Алкоксиды могут, в результате гидролиза, уже быть частично сшитыми и могут таким образом присутствовать в коллоидальной растворенной форме. Для того, чтобы стабилизировать раствор, могут быть добавлены определенные добавки.

5 Как обозначено, золь-гелевый раствор предпочтительно используется в форме органической среды. Квалифицированный специалист в данной области знает, какие растворы являются предпочтительными здесь. Тем не менее, особое предпочтение отдается воплощению, в котором используемыми растворителями являются спирты. В
10 большей особенности преимущественные растворители могут быть выбранными из группы, которая состоит из метанола, этанола, n-пропанола, изопропилового спирта, n-бутанола, изобутанола, вторичного бутанола, трет-бутанола, n-пентанола и их связующих изомеров и их смесей. Можно добавить, кроме того, органические растворители к золь-гелевому раствору, к примеру эфиры.

15 В большей степени предпочтительным воплощением является то, в котором выбранным золь-гелевым раствором является алкоксид элемента, о котором здесь идет речь, в соответствующем спирте как органический растворитель. В связи с этим, в большей степени особенно предпочтительны алкоксидные соединения элемента, о котором здесь идет речь, является выбранным из группы метоксидов, этоксидов,
20 пропоксидов, изопропоксидов, n-бутоксидов, вторичных бутоксидов, изобутоксидов, трет-бутоксидов, n-пропоксидов или их связывающих изомеров и их смесей.

Затем, кристаллы серебра собраны и таким образом освобождены от лишнего золь-гелевого раствора. Сбор может быть выполнен посредством простого фильтрования, декантирования или подобными методами. В дальнейшем, лишний растворитель,
25 который все еще остается налипшим на кристаллах серебра, удаляют. Это может быть сделано в простой способ посредством удаления растворителя из получающихся в результате кристаллов серебра путем испарения его при условиях окружающей среды. Дополнительные методы являются известными для квалифицированного специалиста
30 в данной области. В частности, растворитель может также быть удален ускоренным путем посредством дополнительных мер, к примеру применение вакуума, подвергания газовому потоку (воздух, азот) и т.п.

В необязательном заключительном этапе получающиеся в результате кристаллы серебра подвергают термической обработке при температуре между 50°C и точкой
35 плавления серебра.

Это предпочтительно делают при температуре между 300°C и 700°C, наиболее предпочтительно при от 400°C до 600°C. Термическая обработка может быть выполнена с применением вакуума или в присутствии окисной атмосферы,
40 предпочтительно воздуха.

Кристаллы серебра, полученные таким образом, могут использоваться для формальдегидного производства в этой форме или необязательно после дополнительных технологических мер как определено выше.

45 В дополнительной конфигурации настоящего изобретения изобретение таким образом относится к кристаллам серебра с тонким пористым покрытием оксидного материала элементов, выбранных из группы, которая состоит из алюминия, кремния, циркония, олова, титана и их смесей, получаемых посредством способа согласно изобретению.

50 Кристаллы серебра для синтеза формальдегида должны иметь особую форму, чтобы было возможно успешно использовать в качестве катализаторов. Они не могут быть слишком маленькими, так как слишком малые впадины в ином случае остаются между отдельными кристаллами для того, чтобы преобразовать газы для

непрерывного протекания. Закупорка слоя катализатора была бы следствием. С другой стороны, размеры частиц кристаллов не должны быть слишком большими, так как в противном случае в результате будет получено неблагоприятное соотношение между дорогим материалом катализатора и площадью поверхности. Это, как было обнаружено, было выгодно, когда значение распределения размера частиц составляло от 0.15 до 2.5 мм, более предпочтительно от 0.5 до 2.0 мм и наиболее предпочтительно от 0.5 до 1.0 мм.

Покрытие кристаллов серебра служит - как уже обозначено - для того, чтобы препятствовать тому, чтобы кристаллы серебра спекались вместе в слое катализатора в синтезе формальдегида. У покрытия должна быть соответствующая толщина для того, чтобы быть в состоянии достаточно гарантировать этот эффект. У покрытия поэтому должна быть толщина на сколько это возможно не меньше чем 0.3 мкм. С другой стороны можно предположить, что слишком большая толщина покрытия может быть не выгодна с точки зрения слипания и износа. Толщина покрытия должна таким образом быть между 0.3 мкм - 10 мкм. Предпочтительно, толщина составляет 1.0-5.0 мкм, более предпочтительно 2.0-4.0 мкм и наиболее предпочтительно около 3.0 мкм.

Покрытие состоит из оксидного материала предполагаемых элементов. Согласно изобретению, такой материал интерпретируется как являющийся неорганическим соединением, которое содержит рассматриваемые элементы, присутствующие соединенными друг к другу через кислородные атомы в пределах всего материала или, по крайней мере, в преобладающих частях. Оксидный материал таким образом предпочтительно содержит различные типы SiO_2 , алюминиевые оксиды (к примеру, α -, β -, γ - Al_2O_3 , бемит, и т.д.), TiO_2 , ZrO_2 , смесь оксидов или смешанных оксидов этих соединений, к примеру различные виды цеолитов, SAPO, перовскитов, шпинелей и т.п.. Покрытие может также присутствовать в форме керамики.

Катализатор изобретения должен предпочтительно иметь особую объемную плотность. Она должно быть между >1700 и <3800 г/л, предпочтительно >1700 и <2400 г/л и наиболее предпочтительно между >1700 и <2000 г/л.

Данное изобретение также, кроме того, относится к использованию кристаллов серебра, покрытых в соответствии с изобретением в качестве катализаторов для получения формальдегида.

Для этого применения, к примеру, синтез формальдегида, кристаллы серебра должны обладать чистотой $>99.9\%$, предпочтительно $>99.99\%$. Элементы, которые могут присутствовать в ультрамалых количествах в кристаллах серебра, как было обнаружено, были такими, которые выбраны из группы, которая состоит из золота, висмута, меди, железа, свинца, палладия и платины. Количество этих элементов составляет меньше чем 100 ppm, предпочтительно <50 ppm и очень предпочтительно <30 ppm.

Покрытие кристаллов серебра, по крайней мере, кардинально задерживает совместное спекание кристаллов во время синтеза формальдегида. Кристаллы могут также - когда запланирована замена катализатора - быть удалены из реактора значительно с большей легкостью, так как спекание кристаллов менее выражено. Покрытие эффективно придает наружную твердую оболочку кристаллам серебра, которая значительно продлевает срок службы слоя катализатора в синтезе формальдегида и, таким образом, препятствует частой замене катализатора. Начиная с замены катализатора и остановки производства, что вызывает большинство проблем, которые становятся причинами удорожания затрат на производство

формальдегида, данное изобретение помогает обеспечить выполнение синтеза формальдегида со значительно меньшими затратами.

Тесты продемонстрировали, что выход с новыми катализаторами к удивлению не значительно более низкий, чем с изначально используемыми серебряными катализаторами (Фиг.1, Фиг.2).

Примеры:

Производство катализаторов

Кристаллы Ag были покрыты керамическим слоем γ -Al₂O₃ посредством коллоидного бемитового (A100H) золя или полимерного Al₂O₃ золя.

Характерной особенностью коллоидных золь является диспергированные ультрамалые частицы в области 1 нм, которые статически отталкивают друг друга вследствие поверхностных зарядов. Для получения коллоидного бемитового раствора три-втор-бутоксид алюминия (ATSB) был разбавлен 2-бутанолом и добавлен по капле в воду, подкисленную азотной кислотой. Гидролиз, который имеет место, протекал с избытком воды. 2-Бутанол, который формируется, впоследствии отгоняли.

Преобразование в бемит с одновременной стабилизацией бемитового коллоидного раствора имело место в результате кипения с обратным холодильником при 120°C.

Был получен чистый бемитовый коллоидный раствор, который переливается бледно-голубоватым цветом.

Для полимерных коллоидных растворов алкоксиды металлов подобным образом служат материалом прекурсора. Полимерный бемитовый коллоидный раствор оксида алюминия был аналогичным образом приготовлен из растворенного изопропиловым спиртом три-втор-бутоксидом алюминия (ATSB). В отличие от получения коллоидных растворов, здесь подается только небольшое количество воды, что приводит к частичному гидролизу и предотвращает осаждение гидроксидов. Частично гидролизуемые алкоксиды конденсируют с отведением воды для формирования полимеров. Полный гидролиз предотвращают посредством добавления комплексообразующих веществ, таких как ацетил ацетон. Перемешивание с предотвращением воздуха и добавление азотной кислоты стабилизирует коллоидные растворы. Сформирован чистый коллоидный раствор.

Полученные коллоидные растворы используются для покрытия кристаллов Ag посредством окунания или орошения. Это сопровождается последующим высушиванием кристаллов на решетчатом субстрате при содержаниях влаги >50% и температурах между 25 и 100°C. Это преобразовывает коллоидный раствор в гель; наночастицы сшиваются трехмерно в пространстве. Посредством спекания покрытых кристаллов в керамических стеклоплавильных сосудах при 500°C с временем выдержки 3 часа, керамическое покрытие было сформировано из гелевого слоя на кристаллах Ag.

Литература:

C.Jeffrey Brinker, George W.Scherer

Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing
ACADEMIC PRESS, INC.

Тесты на определение активности

Аппарат, как показано на фигуре 3, был использован для выполнения тестов на определение активности.

N₂ и воздух/O₂ были измерены с Применением МРП (мультирегуляторы потока), которые были заранее откалиброваны посредством расходомера с мыльной пленкой. Для проверки, газовые потоки были также измерены позже после прохождения через

ненагретый реактор. Жидкость была измерена посредством ВЭЖХ насоса с направленным вверх дегазатором. Смеси $H_2O/MeOH$ были установлены при 5 посредстве первоначальных масс. Для вычисления объема жидкой фазы, который будет измерен (мл/мин), аддитивное состояние плотности компонентов было первоначально принято для плотности смесей. После того, как тестирование было закончено, количество введенной жидкости было проверено по отношению к изменению в весе жидкого резервуара. Соответственно, коррекция количества измеренного $MeOH$ была произведена для вычисления преобразования $MeOH$ (X- $MeOH$), а также и объемных процентов всех поданных компонентов и ЧОСГ (часовая 10 объемная скорость газа)

Используемый реактор представляет собой ALSINT 99.7 керамическую трубку; внешний диаметр 15 мм, внутренний диаметр 10 мм, длина 500 мм (из Haldenwanger 15 Berlin (ВТК - Buntenkötter Technische Keramik, Neuss)). Реакторное входное отверстие и выходное отверстие были выдержаны при приблизительно $120^\circ C$ посредством охлаждения воды (охлаждающая катушка). Коробка термостата ($120^\circ C$) гарантирует, что формальдегид не полимеризируется прежде, чем поток продукта вводится в конденсатор и в сборный сосуд для образцов продукта. Жидкий реагент был испарен 20 при $120^\circ C$ в испарителе, который соединен с реактором вверх по направлению. Температура реактора была отрегулирована до температуры, которая является желательной на слое катализатора, которая была измерена в середине слоя катализатора. Она должна была быть скорректирована в случае изменений в уровне 25 подачи жидкости и составе. После того как покинул реактор и термобокс, получаемый газ был охлажден до приблизительно $5^\circ C$ в змеевиковом конденсаторе и передан в типовой пункт забора жидкости, который был аналогичным образом охлажден.

Слой катализатора состоял в каждом случае из 0.1 г Ag катализатора с фракцией частицы 0.5-1 мм, смешан с 3 г 1-1.4 мм белого высококачественного корунда (по 30 аналогии к [M.Qian, M.A.Liauw, G.Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211.]). Объем слоя составлял 2.3 мл (на основе ЧОСГ вычисления). Для предварительно нагрева исходной реакционной смеси на входной стороне, дополнительный слой высококачественного корунда была наслоен над слоем катализатора.

Были протестированы три образца катализатора: Кат.1: "Чистое серебро" (Ag), 35 Кат.2: Ag модифицированный с оксидом алюминия на полимерной основе (алюминиевый гидроксидный прекурсор - изобретательский) ($Ag-P$), Кат.3: Ag модифицированное с оксидом алюминия на коллоидной основе (алюминиевый зольный прекурсор - изобретательский) ($Ag-K$).

Исследования газовой хроматографии были произведены с Shimadzu GC 17A с 40 Применением AT-Q 30 м × 0.32 мм капиллярной колонки и FID с расположенным вверх по направлению метанизатор. Главным образом, использовались следующие условия:

Вводимый объем 0.9 μl , расслоение 40, линейная скорость 30.9 см/с, температурная 45 программа 6 минут изотермическая $120^\circ C$, 10 К/мин до $200^\circ C$, время удержания 1 мин, 5 инъекций на каждый образец. Капиллярная GC колонка эксплуатируется при начальнйо температуре $120^\circ C$, для того чтобы предотвратить полимеризацию формальдегида или образования диметоксиметана с $MeOH$.

50 Тесты были проведены при $500-600^\circ C$ и пространственных скоростях 6000-20000 $ч^{-1}$; отношение $MeOH$: вода было 0.67 или 1.2. Преобразования $MeOH$ достигают приблизительно 70% при $600^\circ C$; выходы ФА составляют 35-40%. При низких наполнениях или высоких периодах удержания, наблюдался высокий уровень

разложения ФА; СО был главным продуктом.

Детали тестов могут быть взяты из следующих таблиц:

Таблица 1

Процедура тестирования инициализации катализатора и последующее каталитическое тестирование				
Процедура	t/ч	ТГС	ЧОСГ/ч ⁻¹ (25°C)	H ₂ O:MeOH
				Молярное отношение
Нагревание реактора, N ₂		5 К/мин до 200		
Начало с подачей		5 К/мин до 600	15000	
Инициализация катализатора	0-65	600	15000	0.67
Тест I	0-3	600	15000	0.67
Изменение во времени удерживания	3-4.5	600	6000	0.67
Тест II	4.5-	600	6000	0.67

Процедура	t/ч	T/°C	ЧОСГ/ч ⁻¹ (25°C)	H ₂ O:MeOH
	7.5			
Изменение в T	7.5-24	500	6000	0.67
Тест III	24-27	500	6000	0.67
Изменение во времени удерживания	27-28.5	500	15000	0.67
Тест IV	28.5-31.5	500	15000	0.67
Изменение в T	31.5-48	550	15000	0.67
Тест V	48-51	550	15000	0.67
Изменение во времени удерживания	51-52.5	550	6000	0.67
Тест VI	52.5-55.5	550	6000	0.67
Изменение во времени удерживания	55.5-72	550	15000	1.20
Увеличение в H ₂ O балласте				
Тест VII	72-75	550	15000	1.20
Изменение во времени удерживания	75-76.5	550	20000	1.20
Тест VIII	76.5-79.5	550	20000	1.20

Таблица 2

Параметры теста						
Тест	N ₂	H ₂ O	MeOH	O ₂	ЧОСГ/ч ⁻¹ (25°C)	Время удержания (823 К)
I, IV, V	22.00 л/ч	4.05 л/ч 11.7 об.%	6.04 л/ч 17.5 об.%	2.425 л/ч 7.0 об.%	15000	0.087 сек
		H ₂ O:MeOH=0.67	8.57 г/ч			
		Жидкий реагент 0.234 мл/мин	0.268 тол/ч			
		226.1 г H ₂ O+600 г MeOH				
II, III, VI	8.80 л/ч	Жидкий реагент 1: 0.094 мл/мин	0.107 мол/ч	0.968 л/ч 7.0 об.%	6000	0.217 сек
VII	18.83 л/ч	7.25 л/ч 21.0 об.%	0.268 мол/ч	2.415 л/ч 7.0 об.%	15000	0.087 сек

Тест	N ₂	H ₂ O	MeOH	O ₂	ЧОСГ/ч ⁻¹ (25°C)	Время удержания (823 К)
------	----------------	------------------	------	----------------	-----------------------------	-------------------------

		H ₂ O:MeOH=1.2				
		Жидкий реагент II: 0.277 мл/мин				
		405.0 г H ₂ O+600 г MeOH				
5	VIII	25.04 л/ч	9,64 л/ч 21.0 об.%	0.356 мол/ч	3.218 л/ч 7.0 об.%	20000
						0.065 сек
		H ₂ O:MeOH=1.2				
		Жидкий реагент II: 0.368 мл/мин				

10

Таблица 3							
Реальные параметры 1 (Кат.1=Ag (ссылка), Кат.2 (Ag-P), Кат.3 (Ag-K))							
	Тест I. IV. V; Кат.1; 2; 3		Тест II. III. VI; Кат.1; 2		Кат.3; Тест II	Тест III	Тест VI
15	Требуемый	Действительный	Требуемый	Действительный	Действительный	Действительный	Действительный
	N ₂	22.0 л/ч	22.3 л/ч	8.8 л/ч	9.27 л/ч		
	O ₂	2.42 л/ч 7.0 об.%	2.37 л/ч 6.74 об.%	0.97 л/ч 7.0 об.%	0.90 л/ч 6.27 об.%		
20	Жидкий реагент	0.234 мл/мин	0.243 мл/мин	0.094 мл/мин	0.100 мл/мин		
	MeOH	6.04 л/ч 17.5 об.%	6.28 л/ч 17.86 об.%	2.53 л/ч 17.5 об.%	2.42 л/ч 17.54 об.%		
		0.268 мол/ч	0.279 мол/ч	0.107 мол/ч	0.113 мол/ч	0.111 мол/ч	0.115 мол/ч
25	H ₂ O	4.05 л/ч 11.7 об.%	4.21 л/ч 11.97 об.%	1.62 л/ч 11.7 об.%	1.72 л/ч 11.93 об.%		
	ЧОС Г	15000 ч ⁻¹	15300 ч ⁻¹	6000 ч ⁻¹	6265 ч ⁻¹		
30	Время удержания	0.087 сек	0.085 сек	0.217 сек	0.208 сек		

35

Таблица 4						
Реальные параметры 2 (Кат.1=Ag (ссылка), Кат.2 (Ag-P), Кат.3 (Ag-K))						
	Тест VII; Кат.1; 2		Кат.3	Тест VIII; Кат.1; 2		Кат.3
40	Требуемый	Действительный	Действительный	Требуемый	Действительный	Действительный
	N ₂	18.83 л/ч	19.10 л/ч	25.04 л/ч	23.70 л/ч	
	O ₂	2.421 л/ч 7.0 об.%	2.30 л/ч 6.53 об.%	3.32 л/ч 7.0 об.%	3.60 л/ч 7.86 об.%	
40	Жидкий реагент	0.277 мл/мин	0.288 мл/мин	0.368 мл/мин	0.386 мл/мин	
	MeOH	6.04 л/ч 17.5 об.%	6.31 л/ч 17.83 об.%	7.97 л/ч 17.5 об.%	8.37 л/ч 18.27 об.%	
		0.268 мол/ч	0.280 мол/ч	0.276 мол/ч	0.356 мол/ч	0.374 мол/ч
	H ₂ O	7.25 л/ч 21.0 об.%	7.57 л/ч 21.41 об.%	9.64 л/ч 21.0 об.%	10.12 л/ч 22.10 об.%	
45	ЧОС Г	15000 ч ⁻¹	15300 ч ⁻¹	20000 ч ⁻¹	20000 ч ⁻¹	
	Время удержания	0.087 сек	0.085 сек	0.065 сек	0.065 сек	

50

При выполнении всех реакционных условий, к удивлению, в незначительной степени низшие выходы и преобразования метанола были получены с Ag катализаторами, поверхность которых была модифицирована с алюминий оксидными нанесениями (Ag-P и Ag-K).

Фигуры 1 и 2 демонстрируют MeOH преобразования и ФА выходы в виде функции

реакционной температуры и пространственной скорости.

Фиг.1: MeOH преобразование и ФА селективность или выход в соответствии с реакционной температурой

Фиг.2: MeOH преобразование и ФА селективность или выход в соответствии с
5 заполнением

X-MeOH: MeOH преобразование [%]

S-ФА: Селективность формальдегида [%]

Y-ФА: Выход формальдегида [%].

Формула изобретения

1. Способ получения кристаллов серебра с распределением среднего размера частиц от 0,15 мкм до 2,5 мкм и пористым покрытием оксидных материалов элементов, выбранных из группы, которая состоит из алюминия, кремния, циркония, титана и их смесей, отличающийся тем, что
15

а) кристаллы серебра контактируют с золь-гелевым раствором элементов, о которых идет речь, в растворителе, который содержит органический растворитель, и
б) получающиеся в результате кристаллы серебра собирают,

20 в) освобождают от органического растворителя и

д) затем подвергают термической обработке при температуре между 50°C и точкой плавления серебра.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что выбранный золь-гелевый раствор представляет собой алкоксид элемента, о котором идет речь, в соответствующем спирте в качестве органического растворителя.
25

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что выбранное алкоксидное соединение элемента, о котором идет речь, является одним выбранным из группы метоксидов, этоксидов, пропоксидов, изопропоксидов, n-бутоксидов, втор-бутоксидов, изобутоксидов, трет-бутоксидов, n-пропоксидов или их структурных изомеров.
30

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что получающиеся в результате кристаллы серебра освобождают от растворителя посредством подвергания растворителя выпариванию при условиях окружающей среды.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что термическая обработка производится при
35 температуре между 400°C и 600°C.

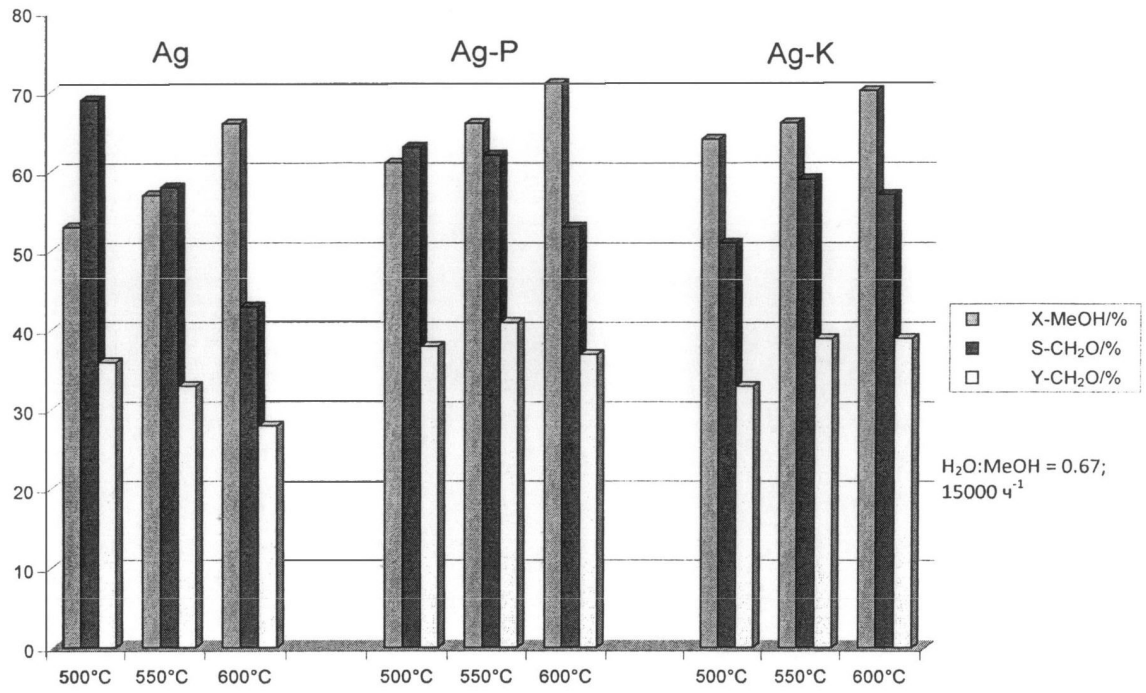
6. Кристаллы серебра с распределением среднего размера частиц от 0,15 мкм до 2,5 мкм и пористым покрытием оксидного материала элементов, выбранных из группы, которая состоит из алюминия, кремния, циркония, титана и их смесей, которые получают посредством одного из способов по пп.1-5.
40

7. Кристаллы серебра по п.6, отличающиеся тем, что покрытие имеет толщину 0,3-10 мкм.

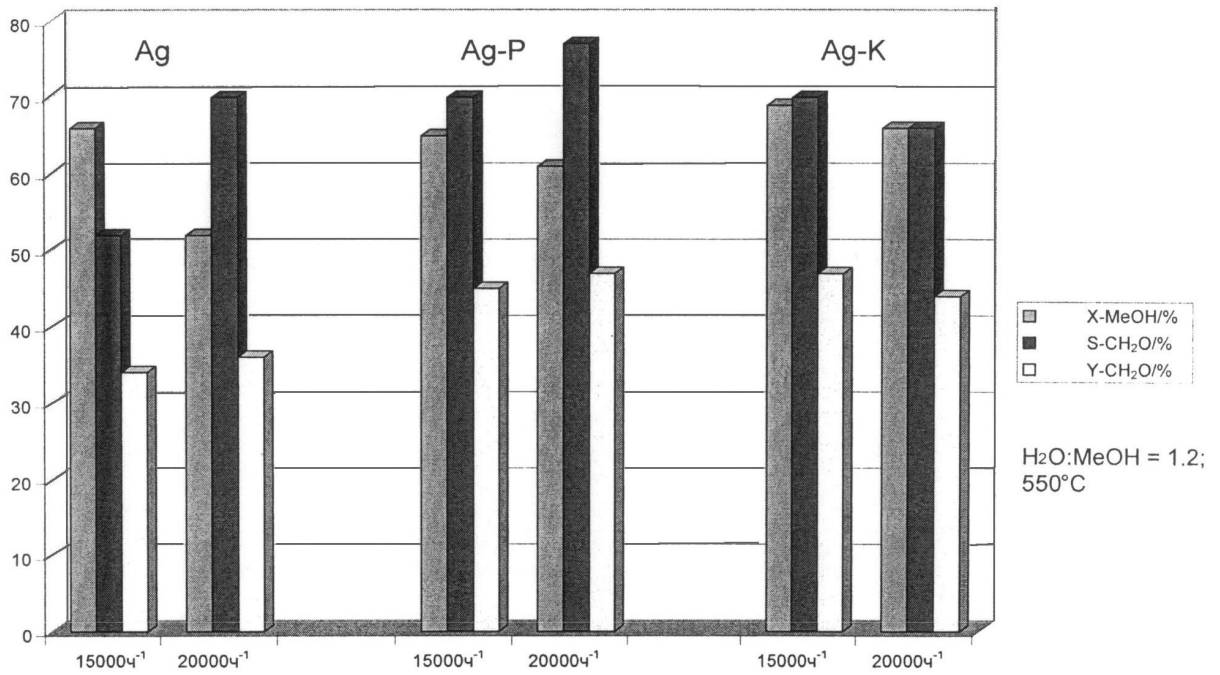
8. Кристаллы серебра по п.6, отличающиеся тем, что оксидный материал выбран из группы SiO₂, различных видов оксидов алюминия, TiO₂, ZrO₂, смеси оксидов или смешанных оксидов этих соединений, необязательно в форме керамики.
45

9. Кристаллы серебра по п.6 с объемной плотностью между >1700 г/л и <3800 г/л.

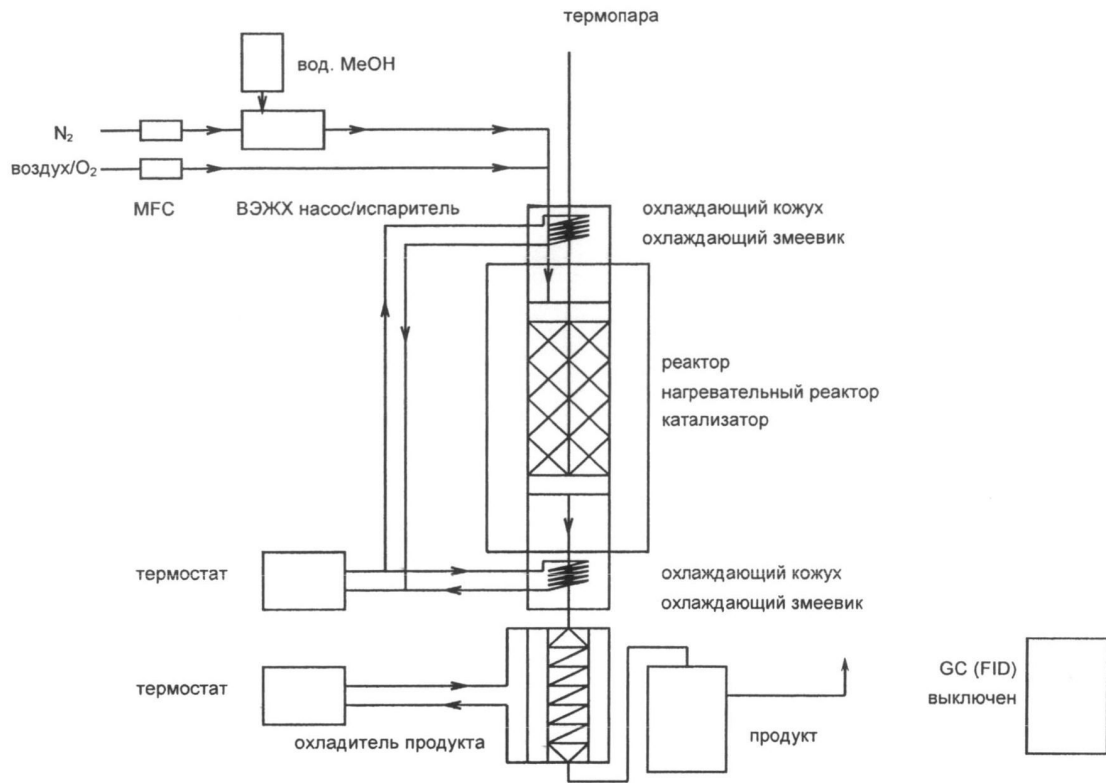
10. Применение кристаллов серебра по одному или более пп.6-9 в качестве катализатора для получения формальдегида.
50



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3