



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 045 148 A1 2010.03.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 045 148.7

(22) Anmeldetag: 01.09.2008

(43) Offenlegungstag: 04.03.2010

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 23/50** (2006.01)

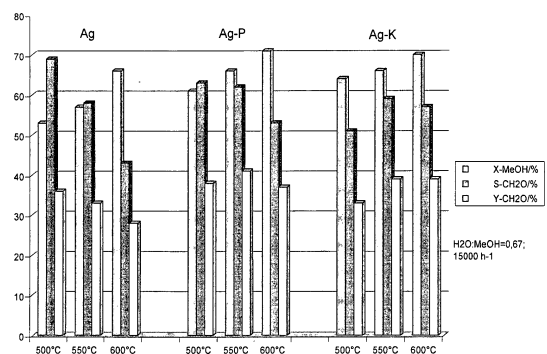
(71) Anmelder:  
**Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt  
Aktiengesellschaft, 75175 Pforzheim, DE**

(72) Erfinder:  
**Brenk, Marco, 75236 Kämpfelbach, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Silberkatalysator zur Formaldehyd-Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Silberkatalysatoren. Weiterhin befasst sich die Erfindung mit den Silberkatalysatoren selbst und deren vorteilhafter Verwendung in der Formaldehydsynthese.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Silberkatalysatoren. Weiterhin befasst sich die Erfindung mit den Silberkatalysatoren selbst und deren vorteilhafter Verwendung in der Formaldehydsynthese.

**[0002]** Formaldehyd (FA) ist eine der wichtigsten Grundchemikalien, die Produktion betrug in der EU in 2002 über 3 Mio t, weltweit dürfte ungefähr die doppelte Menge erzeugt werden (5,3 Mio t (1989)) [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994]. FA wird insbesondere für die Herstellung von verschiedenen Harzen (Phenol-, Melamin-, etc.) und Polymeren benötigt. Die Synthese erfolgt nahezu ausschließlich aus Methanol [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994; M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211], obwohl auch schon die Direktsynthese aus Methan untersucht wird [H. Berndt, A. Martin, A. Bruckner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lücke, J. Catal., 191 (2000) 384]. Die Synthese aus Methanol erfolgt entweder durch Dehydrierung oder Partialoxidation. Während die Dehydrierung (Gl. 1) endotherm verläuft (+84 kJ/mol) ist die Partialoxidation (Gl. 2) stark exotherm (-159 kJ/mol).



**[0003]** Die Partialoxidation wird in zwei verschiedenen Verfahren mit unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt. Hauptunterscheidungsmerkmal sind einerseits die verschiedenen Katalysatoren, andererseits aber die Beachtung der Explosionsgrenzen von MeOH in Luft.

**[0004]** Im Luftunterschuss- oder Silberkontaktverfahren (BASF, Borden, Bayer, Degussa, ICI, Celanese, Dupont, Mitsubishi, Mitsui, Anlagengrößen: 80–135 kt/a FA) wird bei Me-OH-Gehalten > 37,5 Vol% gearbeitet. Im Luftüberschuss-, Molybdat- oder FORMOX-Verfahren (Lummus, Montecatini, Hiag/Lurgi, Perstorp/Reichsdorf, Anlagengrößen: 20–30 kt/a FA) wird der Prozess bei MeOH-Anteilen < 7 Vol% gefahren. Ungefähr 80 % aller Anlagen arbeiten nach dem Luftunterschuss- oder Silberkontaktverfahren, ca. 55% der FA-Produktion in Westeuropa basiert auf dem Silberkontaktverfahren [M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211; Catalysis from A to Z, VCH Wiley, 2000, p. 224].

**[0005]** Die Partialoxidation nach dem Luftunterschussverfahren wird hauptsächlich in zwei Varianten durchgeführt: (i) MeOH-Ballast-Verfahren (z. B. Degussa, ICI) und (ii) das Wasserballastverfahren (BASF). Während im ersten Verfahren, bei dem nur MeOH und Luft eingesetzt werden, ein unvollständiger Umsatz erzielt wird, kann beim zweiten Verfahren unter zusätzlicher Dosierung von Wasserdampf ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht werden. Normalerweise wird mit einem MeOH/H<sub>2</sub>O Gemisch von 60/40 gefahren.

**[0006]** Die momentan vorhandenen Verfahren leiden jedoch alle unter dem Aspekt, dass der eingesetzte Silberkatalysator bei den Reaktionstemperaturen relativ schnell verbackt und das Katalysatorbett für die einzuleitenden Gase immer schwerer zu durchströmen ist. Sofern der Aufwand an dieser Stelle zu groß wird, muss die Formaldehydanlage abgeschaltet und der Katalysator ersetzt werden, was zu kostenintensiven Produktionsausfällen führt. Durch die hohe Wärmekapazität von Wasser wird eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Wasserballastverfahren erreicht und der Katalysator vor zu schnellem „Sintern“ geschont. Ferner hilft der Wasserdampf die „coke“-Bildung zu verhindern oder zu minimieren. Aus diesen Gründen ist die Lebensdauer des Silberkatalysators im Wasserballastverfahren deutlich höher als im Methanolballastverfahren, jedoch wäre eine weitere Standzeiterhöhung wünschenswert (WO0130492).

**[0007]** Es ist prinzipiell bekannt nanopartikuläre Silber-Platin-Legierungen herzustellen, die mit einem Coating aus porösem Silikagel bestehen (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). Derartige Nanopartikel sind jedoch für die Formaldehydsynthese ungeeignet, da sie ein viel zu hohes Schüttgewicht aufweisen und damit im Katalysatorbett eingesetzt für die umzusetzenden Gase nur sehr schwer zu durchströmen wären.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Angabe eines Verfahrens zur Herstellung von Silberkristallen und die Angabe der Silberkristalle selbst, welche eine gegenüber den Kristallen des Standes der Technik verbesserte Standzeit bei der Formaldehydsynthese nach dem Wasserballastverfahren aufweisen. Dabei sollten andere Parameter wie Raum/Zeit-Ausbeute, Geschwindigkeit des Katalysatorwechsels und Ak-

tivität nicht negativ beeinflusst werden.

**[0009]** Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

**[0010]** Dadurch, dass man in einem Verfahren zur Herstellung von Silberkristallen mit einer dünnen, porösen Beschichtung aus oxidischem Material der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan und Gemischen davon dergestalt vorgeht, dass man

- a) die Silberkristalle in einem organischen Lösungsmittel mit einer Sol-Gel-Lösung der betreffenden Elemente kontaktiert,
- b) die erhaltenen Silberkristalle sammelt,
- c) diese vom organischen Lösungsmittel befreit und
- d) anschließend bei einer Temperatur zwischen 50°C und dem Schmelzpunkt von Silber tempert, gelangt man in einfacher, dafür aber nicht minder vorteilhafter Art und Weise zur Lösung der gestellten Aufgabe. Die erhaltenen Silberkatalysatoren sind trotz der Beschichtung ebenso aktiv und führen zu ebenso guten Raum/Zeit-Ausbeuten wie die ursprünglich eingesetzten Silberkristalle ohne entsprechende Beschichtung. Dabei hilft die Beschichtung jedoch der Versinterung der Silberkristalle entgegenzuwirken, was zu einer wesentlich erhöhten Standzeit der Katalysatoren und damit zu einer dramatischen Kostenreduktion durch ausbleibende Katalysatorwechsel führt. Weiterhin ist völlig überraschend, dass der Katalysatorwechsel an sich einfacher erfolgen kann, da das auszutauschende Material nicht verbackt ist sondern verglichen mit dem herkömmlichen Material leicht aus dem Reaktor entfernt werden kann.

**[0011]** In dem vorliegenden Verfahren werden im Schritt a) die Silberkristalle mit einer Sol-Gel-Lösung der betreffenden Elemente kontaktiert. Dies geschieht vorzugsweise durch einfaches Benetzen der Kristalle mit der entsprechenden Lösung. Vorzugsweise können die Kristalle auch in einen Behälter/Reaktor, welcher die Sol-Gel-Lösung enthält, gegebenfalls unter Rühren eingetragen werden. Die Zugabe kann auch umgekehrt erfolgen. Vorteilhafter Weise handelt es sich bei der Sol-Gel-Lösung um eine solche, bei der Alkoxide der betreffenden Elemente in einer organischen Matrix gelöst sind. Die Alkoxide können durch Hydrolyse bedingt schon teilweise vernetzt und daher gegebenfalls colloidal gelöst vorliegen. Zur Stabilisierung der Lösung können spezielle Additive zugegeben werden.

**[0012]** Wie angedeutet wird die Sol-Gel-Lösung bevorzugt als organisches Medium eingesetzt. Der Fachmann weiß, welche Lösungen hier vorzugsweise infrage kommen. Besonders bevorzugt ist jedoch eine Ausführungsform, in der als Lösungsmittel Alkohole verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt kommen solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol und deren Bindungsisomere und deren Gemische in Frage. Es können weitere organische Lösungsmittel zur sol-G.-Lösung hinzugefügt werden, wie zum Beispiel Ether.

**[0013]** Äußerst bevorzugt ist die Ausführungsform, in der man als Sol-Gel-Lösung ein Alkoxid des betreffenden Elements in dem korrespondierenden Alkohol als organisches Lösungsmittel wählt. Daher sind als Alkoxidverbindung des betreffenden Elements solche ganz besonders bevorzugt, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Methanolate, Ethanolate, Propanolate, Isopropanolate, n-Butanolate, sec-Butanolate, Isobutanolate, tert.-Butanol, n-Propanolate oder dessen Bindungsisomere und Gemische davon.

**[0014]** Als nächstes werden die Silberkristalle gesammelt und so von überschüssiger Sol-Gel-Lösung befreit. Das Sammeln kann durch einfaches Filtrieren, Abdekantieren oder ähnliche Maßnahmen durchgeführt werden. Anschließend wird überschüssiges Lösungsmittel, welches noch an den Silberkristallen haftet, entfernt. Dies kann in einfacher Form dadurch geschehen, dass man das Lösungsmittel von den erhaltenen Silberkristallen durch Abdampfen unter Umgebungsbedingungen entfernt. Weitere Maßnahmen sind dem Fachmann geläufig. Insbesondere kann das Lösungsmittel auch durch zusätzliche Maßnahmen beschleunigt entfernt werden, wie zum Beispiel Anlegen eines Vakuums, Aussetzen eines Gasstromes (Luft, Stickstoff) und Ähnliches.

**[0015]** Im gegebenenfalls abschließenden Schritt werden die erhaltenen Silberkristalle bei einer Temperatur zwischen 50°C und dem Schmelzpunkt von Silber getempert. Vorzugsweise geschieht dies bei einer Temperatur zwischen 300°C und 700°C, ganz besonders bevorzugt bei 400°C bis 600°C. Das Tempern kann unter Anlegen eines Vakuums erfolgen oder in Gegenwart einer oxidischen Atmosphäre, vorteilhafter Weise Luft durchgeführt werden.

**[0016]** Die so erhaltenen Silberkristalle können in dieser Form oder gegebenenfalls nach weiteren wie oben angegebenen Verfahrensmaßnahmen für die Formaldehydproduktion eingesetzt werden.

**[0017]** In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung bezieht sich diese daher auf Silberkristalle mit einer dünnen, porösen Beschichtung aus oxidischem Material der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Zinn, Titan und Gemischen davon erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0018]** Silberkristalle für die Formaldehyd-Synthese müssen eine bestimmte Gestalt aufweisen, um erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt werden zu können. Sie können nicht beliebig klein sein, da ansonsten zu wenig Hohlraum zwischen den einzelnen Kristallen verbleibt, der von den umzusetzen Gasen durchströmt werden kann. Eine Verstopfung des Katalysatorbettes wäre die Folge. Auf der anderen Seite sollten die Korngrößen der Kristalle nicht zu groß werden, da ansonsten ein ungünstiges Verhältnis zwischen teurem Katalysatormaterial und Oberfläche resultiert. Als Vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die mittlere Korngrößenverteilung von 0,15 bis 2,5 mm, mehr bevorzugt 0,5 bis 2,0 mm und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 mm beträgt.

**[0019]** Die Beschichtung der Silberkristalle dient – wie schon angedeutet – der Verhinderung des Zusammensinterns der Silberkristalle im Katalysatorbett bei der Formaldehydsynthese. Die Beschichtung muss eine entsprechende Dicke aufweisen, um diesen Effekt ausreichend gewährleisten zu können. Deshalb sollte die Beschichtung eine Dicke von 0,3 µm möglichst nicht unterschreiten. Auf der anderen Seite ist zu unterstellen, dass eine zu große Dicke der Beschichtung unter dem Gesichtspunkt der Haftung und des Abriebs als nicht vorteilhaft erscheint. Die Dicke der Beschichtung sollte daher zwischen 0,3 µm–10 µm liegen. Bevorzugt ist eine Dicke von 1,0–5,0 µm, mehr bevorzugt von 2,0–4,0 µm und ganz besonders bevorzugt um 3,0 µm.

**[0020]** Die Beschichtung besteht aus einem oxidischen Material der ins Auge gefassten Elemente. Als solches Material wird erfindungsgemäß eine anorganische Verbindung aufgefasst, die die angesprochenen Elemente aufweist, wobei diese im gesamten Material oder zumindest in überwiegenden Teilbereichen davon über Sauerstoffatome miteinander verbunden vorliegen. Bei dem oxidischen Material handelt es sich also vorzugsweise um verschiedene Arten von  $\text{SiO}_2$ , Aluminiumoxiden (z. B.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Boehmit etc.),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , einer Mischung aus Oxiden oder Mischoxide dieser Verbindungen, wie zum Beispiel verschiedene Arten von Zeolithen, SAPOs, Perowskite, Spinelle und ähnliche. Die Beschichtung kann auch in Form einer Keramik vorliegen.

**[0021]** Der erfindungsgemäße Katalysator sollte vorteilhafter Weise ein bestimmtes Schüttgewicht aufweisen. Dieses sollte zwischen > 1700 und < 3800 g/l, bevorzugt > 1700 und < 2400 g/l um ganz besonders bevorzugt zwischen > 1700 und < 2000 g/l betragen.

**[0022]** Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Silberkristalle als Katalysatoren zur Formaldehyd-Herstellung.

**[0023]** Für diese Anwendung sollten die Silberkristalle eine Reinheit von > 99,9%, bevorzugt > 99,99% besitzen. Als Elemente, welche die Silberkristalle in geringsten Mengen aufweisen können, haben sich solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gold, Wismut, Kupfer, Eisen, Blei, Palladium und Platin erwiesen. Die Mengen an diesen Elementen liegen unterhalb von 100 µg, bevorzugt < 50 µg und ganz bevorzugt < 30 µg.

**[0024]** Durch die Beschichtung der Silberkristalle wird ein Zusammensintern der Kristalle während der Formaldehydsynthese zumindest entscheidend hinausgezögert. Auch lassen sich die Kristalle – sofern ein Wechsel des Katalysators vorgesehen ist – wesentlich leichter aus dem Reaktor entfernen, da das Verbacken der Kristalle weniger stark ausgeprägt ist. Durch die Beschichtung wird den Silberkristallen quasi ein Exoskelett verliehen, welches die Standzeit des Katalysatorbettes bei der Formaldehydsynthese wesentlich verlängert und damit einem häufigen Katalysatorwechsel entgegenwirkt. Da der Wechsel des Katalysators und der damit bedingte Produktionsausfall einen Großteil der Kosten der Formaldehydherstellung betrifft, hilft die vorliegende Erfindung die Formaldehydsynthese wesentlich kostengünstiger durchführen zu können.

**[0025]** Durch Versuche konnte belegt werden, dass die Ausbeuten mit den neuen Katalysatoren überraschenderweise nicht wesentlich schlechter liegen als mit den ursprünglich eingesetzten Silberkristallen ([Fig. 1](#), [Fig. 2](#)).

Beispiele:

Herstellung der Katalysatoren

**[0026]** Die Beschichtung der Ag-Kristalle mit einer keramischen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erfolgt mittels eines kolloida-

len Böhmit-(AlOOH-)Sols oder eines polymeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sols.

**[0027]** Das charakteristische Merkmal kolloidaler Sole sind dispergierte kleinste Partikel im Bereich um 1 nm, die sich aufgrund von Oberflächenladungen statisch abstoßen. Für die Herstellung des kolloidalen Böhmitsols wird Aluminium-tri-sec-butylat (ATSB) mit 2-Butanol verdünnt und in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser getropft. Die dabei stattfindende Hydrolyse erfolgt mit einem Wasserüberschuss. Das sich bildende 2-Butanol wird anschließend abdestilliert. Die Umwandlung zum Böhmit bei gleichzeitiger Stabilisierung des Sols findet durch Kochen unter Rückfluss bei 120°C statt. Man erhält ein klares, leicht bläulich schimmerndes Sol.

**[0028]** Für polymere Sole dienen ebenfalls Metallalkoholate als Precursormaterial. Das polymere Aluminium-oxidsol wird deshalb ebenfalls aus mit Isopropanol verdünntem Aluminium-tri-sec-butylat (ATSB) hergestellt. Im Gegensatz zur Herstellung kolloidaler Sole wird hier nur eine geringe Menge Wasser zugeführt, was zu einer partiellen Hydrolyse führt und die Ausfällung der Hydroxiden verhindert. Die partiell hydrolysierten Alkoholate kondensieren unter Wasserabspaltung und bilden Polymere. Eine vollständige Hydrolyse wird durch Zusatz von Komplexbildnern wie Acetylaceton verhindert.

**[0029]** Durch Rühren unter Luftausschluss und Zugabe von Salpetersäure wird das Sol stabilisiert. Es entsteht ein klares Sol.

**[0030]** Mit den erhaltenen Solen werden die Ag-Kristalle mittels Tauchen oder Sprühen beschichtet. Danach erfolgt die Trocknung der Kristalle auf einer netzartigen Unterlage bei Feuchten > 50% und Temperaturen zwischen 25 und 100°C. Dabei wird das Sol in ein Gel überführt, es kommt zu einer 3-dimensionalen Vernetzung der Nanopartikel. Durch Sinterung der beschichteten Kristalle in keramischen Tiegeln bei 500°C und 3 Stunden Haltezeit bildet sich aus der Gelschicht ein keramischer Überzug auf den Ag-Kristallen.

#### Literatur:

C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing ACADEMIC PRESS, INC.

#### Aktivitätstests

**[0031]** Mit einer Apparatur wie in [Fig. 3](#) gezeigt wurden Aktivitätstests durchgeführt.

**[0032]** Die  $\text{N}_2$ - und Luft/ $\text{O}_2$ -Dosierung erfolgte mit MFC (MultiFlowController), deren Kalibrierung vorher mittels Seifenfilmmesser durchgeführt wurde. Zur Kontrolle wurden später die Gasströme auch nach Passieren des unbeheizten Reaktors gemessen. Die Flüssigdosierung erfolgte mittels einer HPLC-Pumpe mit vorgeschaltetem Degaser. Die  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Mischungen wurden via Einwaage eingestellt. Zur Berechnung des zu dosierenden Flüssigkeitsvolumens (ml/min) wurde für die Dichte der Mischungen zunächst additives Verhalten der Dichten der Komponenten angenommen. Nach Ablauf der Testung wurden die eingespritzten Flüssigkeits-Menge anhand der Gewichtsänderung des Flüssigkeit-Vorrates kontrolliert. Dementsprechend erfolgte eine Korrektur der dosierten Menge an MeOH für die Berechnung des MeOH-Umsatzes (X-MeOH), aber auch der Vol% aller Feed-Komponenten sowie der GHSV (GasHourlySpaceVelocity).

**[0033]** Als Reaktor diente ein Keramikrohr ALSINT 99,7; Durchmesser außen 15 mm, innen 10 mm, Länge 500 mm (Fa. Haldenwanger Berlin (BTK – Buntenkötter Technische Keramik, Neuss)). Reaktoreingang und -ausgang wurden mittels Wasserkühlung (Kühlschlangen) auf etwa 120°C gehalten. Die Thermostatenbox (120°C) sichert, dass Formaldehyd nicht vor dem Einleiten des Produktstromes in den Kondensator und in das Auffanggefäß für die Produkt-Proben polymerisiert. Das Flüssig-Edukt wurde in einem dem Reaktor vorgeschalteten Verdampfer bei 120°C verdampft. Die Reaktortemperatur wurde auf die im Katalysatorbett gewünschte Temperatur, die in der Mitte der Katalysatorschüttung gemessen wurde, eingeregelt. Sie musste bei Änderungen der Flüssig-Feed-Menge und -Zusammensetzung neu eingestellt werden. Das Produktgas wurde nach Verlassen des Reaktors und der Thermobox in einem Spiralkühler auf ca. 5°C gekühlt und in die ebenfalls gekühlte Probenentnahme überführt.

**[0034]** Die Katalysatorschüttung bestand jeweils aus 0,1 g Ag-Katalysator der Kornfraktion 0,5–1 mm, gemischt mit 3 g Edelmetallkorund-weiß 1–1,4 mm (in Analogie zu [M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211.]). Das Volumen der Schüttung betrug 2,3 ml (Basis für die GHSV-Berechnung). Die Katalysatorschüttung wurde zur Vorheizung des Feeds eingangsseitig mit einer zusätzlichen Edelmetallkorundschüttung überschichtet.

**[0035]** Zur Testung kamen drei Katalysatormuster: Kat 1: „Reinsilber“ (Ag), Kat. 2: Ag modifiziert mit polymer basiertem Al-Oxid (Al-Hydroxid precursor – erfindungsgemäß) (Ag-P), Kat. 3: Ag modifiziert mit kolloidal basiertem Al-Oxid (Al-Sol precursor – erfindungsgemäß) (Ag-K).

**[0036]** Die gaschromatographischen Analysen erfolgten mit einem Shimadzu GC 17A unter Verwendung einer Kapillarsäule AT-Q 30 m × 0,32 mm und eines FID mit vorgeschaltetem Methanisierer. Im Einzelnen wurden folgende Bedingungen angewendet: Injektionsvolumen 0,9 µl, Split 40, lineare Geschwindigkeit 30,9 cm/s, Temperaturprogramm 6 min isotherm 120°C, 10 K/min bis 200°C, 1 min Haltezeit, je 5 Injektionen pro Probe. Die Kapillar-GC-Säule wurde bei 120°C-Starttemperatur betrieben, um Polymerisation von Formaldehyd bzw. Methylal-Bildung mit MeOH zu vermeiden.

**[0037]** Es wurden Versuche bei 500–600°C und Raumgeschwindigkeiten von 6000-20000 h<sup>-1</sup> gefahren, das MeOH:Wasser Verhältnis lag bei 0,67 bzw. 1,2. Die MeOH-Umsätze erreichen bei 600°C ca. 70%, die FA-Ausbeuten liegen dabei um 35–40%. Bei niedrigen Belastungen bzw. hohen Verweilzeiten wurde eine hohe FA-Zersetzungsrate beobachtet, CO war das Hauptprodukt.

**[0038]** Die Einzelheiten der Tests können den folgenden Tabellen entnommen werden:

Tabelle 1

## Versuchsablauf der Katalysator-Initialisierung und der anschließenden katalytischen Testung

Prozedur	t/h	T/°C	GHSV/h-1 (25°C)	H <sub>2</sub> O:MeOH Molverhältnis
Reaktor-Aufheizen, N <sub>2</sub>		5 K/min bis 200		
Anfahren mit Feed		5 K/min bis 600	15000	
Katalysatorinitialisierung	0–65	600	15000	0,67
Test I	0–3	600	15000	0,67
Verweilzeitänderung	3–4,5	600	6000	0,67
Test II	4,5–7,5	600	6000	0,67
T-Änderung	7,5–24	500	6000	0,67
Test III	24–27	500	6000	0,67
Verweilzeitänderung	27–28,5	500	15000	0,67
Test IV	28,5–31,5	500	15000	0,67
T-Änderung	31,5–48	550	15000	0,67
Test V	48–51	550	15000	0,67
Verweilzeitänderung	51–52,5	550	6000	0,67
Test VI	52,5–55,5	550	6000	0,67
Verweilzeitänderung	55,5–72	550	15000	1,20
Erhöhung H <sub>2</sub> O-Ballast				
Test VII	72–75	550	15000	1,20
Verweilzeitänderung	75–76,5	550	20000	1,20
Test VIII	76,5–79,5	550	20000	1,20

Tabelle 2 – Testparameter

Test	N2	H2O	MeOH	O2	GHSV /h-1 (25°C)	Verweilzeit (823 K)
I, IV, V	22,00 l/h	4,05 l/h 11,7 Vol%	6,04 l/h 17,5 Vol%	2,425 l/h 7,0 Vol%	15000	0,087 sec
		H2O:MeOH = 0,67	8,57 g/h			
		Flüssig-Edukt I: 0,234 ml/min	0,268 mol/h			
		226,1 g H2 = + 600 g MeOH				
II, III, VI	8,80 l/h	Flüssig-Edukt I: 0,094 ml/min	0,107 mol/h	0,968 l/h 7,0 Vol%	6000	0,217 sec
VII	18,83 l/h	7,25 l/h 21,0 Vol%	0,268 mol/h	2,415 l/h 7,0 Vol%	15000	0,087 sec
		H2O:MeOH = 1,2				
		Flüssig-Edukt II: 0,277 ml/min				
		405,0 g H2O + 600 g MeOH				
VIII	25,04 l/h	9,64 l/h 21,0 Vol%	0,356 mol/h	3,218 l/h 7,0 Vol%	20000	0,065 sec
		H2O:MeOH = 1,2				
		Flüssig-Edukt II: 0,368 ml/min				

Tabelle 3 – Realparameter 1 (Kat. 1 = Ag (Referenz), Kat. 2 (Ag-P), Kat. 3 (Ag-K))

	Test I, IV, V; Kat. 1; 2; 3		Test II, 111, VI; Kat. 1; 2		Kat.3; Test II	Test III	Test VI
	Soll	Ist	Soll	Ist	Ist	Ist	Ist
N <sub>2</sub>	22,0 l/h	22,3 l/h	8,8 l/h	9,27 l/h			
O <sub>2</sub>	2,42 l/h 7,0 Vol%	2,37 l/h 6,74 Vol%	0,97 l/h 7,0 Vol%	0,90 l/h 6,27 Vol%			
Flüs- sig-Edukt	0,234 ml/min	0,243 ml/min	0,094 ml/min	0,100 ml/min			
MeOH	6,04 l/h 17,5 Vol%	6,28 l/h 17,86 Vol%	2,53 l/h 17,5 Vol%	2,42 l/h 17,54 Vol%			
	0,268 mol/h	0,279 mol/h	0,107 mol/h	0,113 mol/h	0,111 mol/h	0,112 mol/h	0,115 mol/h
H <sub>2</sub> O	4,05 l/h 11,7 Vol%	4,21 l/h 11,97 Vol%	1,62 l/h 11,7 Vol%	1,72 l/h 11,93 Vol%			
GHSV	15000 h <sup>-1</sup>	15300 h <sup>-1</sup>	6000 h <sup>-1</sup>	6265 h <sup>-1</sup>			
Verweilzeit	0,087 sec	0,085 sec	0,217 sec	0,208 sec			

Tabelle 4 – Realparameter 2 (Kat. 1 = Ag (Referenz), Kat. 2 (Ag-P), Kat. 3 (Ag-K))

	Test VII; Kat. 1; 2		Kat. 3	Test VIII; Kat. 1; 2		Kat. 3
	Soll	Ist	Ist	Soll	Ist	Ist
N <sub>2</sub>	18,83 l/h	19,10 l/h		25,04 l/h	23,70 l/h	
O <sub>2</sub>	2,42 l/h 7,0 Vol%	2,30 l/h 6,53 Vol%		3,32 l/h 7,0 Vol%	3,60 l/h 7,86 Vol%	
Flüs- sig-Edukt	0,277 ml/min	0,288 ml/min		0,368 ml/min	0,386 ml/min	
MeOH	6,04 l/h 17,5 Vol%	6,31 l/h 17,83 Vol%		7,97 l/h 17,5 Vol%	8,3 7l/h 18,27 Vol%	
	0,268 mol/h	0,280 mol/h	0,276 mol/h	0,356 mol/h	0,374 mol/h	0,375 mol/h
H <sub>2</sub> O	7,25 l/h 21,0 Vol%	7,57 l/h 21,41 Vol%		9,64 l/h 21,0 Vol%	10,12 l/h 22,10 Vol%	
GHSV	15000 h <sup>-1</sup>	15300 h <sup>-1</sup>		20000 h <sup>-1</sup>	20000 h <sup>-1</sup>	
Verweilzeit	0,087 sec	0,085 sec		0,065 sec	0,065 sec	

**[0039]** Unter allen angewendeten Reaktionsbedingungen wurden überraschenderweise keine signifikant schlechtere Ausbeuten und Methanolumsätze mit den Ag-Katalysatoren erhalten, deren Oberfläche mit Al-Oxid-Ablagerungen modifiziert wurde (Ag-P und Ag-K).

**[0040]** [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zeigen die MeOH-Umsätze und FA-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sowie von der Raumgeschwindigkeit.

**[0041]** [Fig. 1](#): MeOH-Umsatz und FA-Selektivität bzw. -Ausbeute vs. Reaktionstemperatur

**[0042]** [Fig. 2](#): MeOH-Umsatz und FA-Selektivität bzw. -Ausbeute vs. Belastung

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 0130492 [\[0006\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994 [\[0002\]](#)
- K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994; M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211 [\[0002\]](#)
- H. Berndt, A. Martin, A. Bruckner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lücke, J. Catal., 191 (2000) 384 [\[0002\]](#)
- M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211; Catalysis from A to Z, VCH Wiley, 2000, p. 224 [\[0004\]](#)
- 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 [\[0007\]](#)
- M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211. [\[0034\]](#)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Silberkristallen mit einer dünnen, porösen Beschichtung aus oxidischem Material der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan und Gemischen davon,

**dadurch gekennzeichnet**, dass man

- a) die Silberkristalle in einem organischen Lösungsmittel mit einer Sol-Gel-Lösung der betreffenden Elemente kontaktiert,
- b) die erhaltenen Silberkristalle sammelt,
- c) diese vom organischen Lösungsmittel befreit und
- d) anschließend bei einer Temperatur zwischen 50°C und dem Schmelzpunkt von Silber tempert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Alkohol als organisches Lösungsmittel wählt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Sol-Gel-Lösung ein Alkoxid des betreffenden Elements in dem korrespondierenden Alkohol als organisches Lösungsmittel wählt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkoxidverbindung des betreffenden Elements ein solches ausgewählt aus der Gruppe der Methanolate, Ethanolate, Propanolate, Isopropanolate, n-Butanolate, sec-Butanolate, Isobutanolate, tert.-Butanol, n-Propanolate oder dessen strukturellen Isomere wählt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltenen Silberkristalle vom Lösungsmittel befreit, in dem man das Lösungsmittel unter Umgebungsbedingungen abdampfen lässt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperung bei einer Temperatur zwischen 400°C und 800°C durchführt.

7. Silberkristalle mit einer dünnen, porösen Beschichtung aus oxidischem Material der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Zinn, Titan und Gemischen davon erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 6.

8. Silberkristalle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine mittlere Korngrößenverteilung von 0,15 µm bis 2,5 µm aufweisen.

9. Silberkristalle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von 0,3 µm–10 µm aufweist.

10. Silberkristalle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidische Material ausgewählt ist aus der Gruppe der SiO<sub>2</sub>, verschiedene Arten von Aluminiumoxiden, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, einer Mischung aus Oxiden oder Mischoxide dieser Verbindungen, ggf. in Form einer Keramik.

11. Silberkatalysator nach Anspruch 7 mit einem Schüttgewicht zwischen > 1700 g/l und < 3800 g/l.

12. Verwendung der Silberkristalle nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10 als Katalysator zur Formaldehyd-Herstellung.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

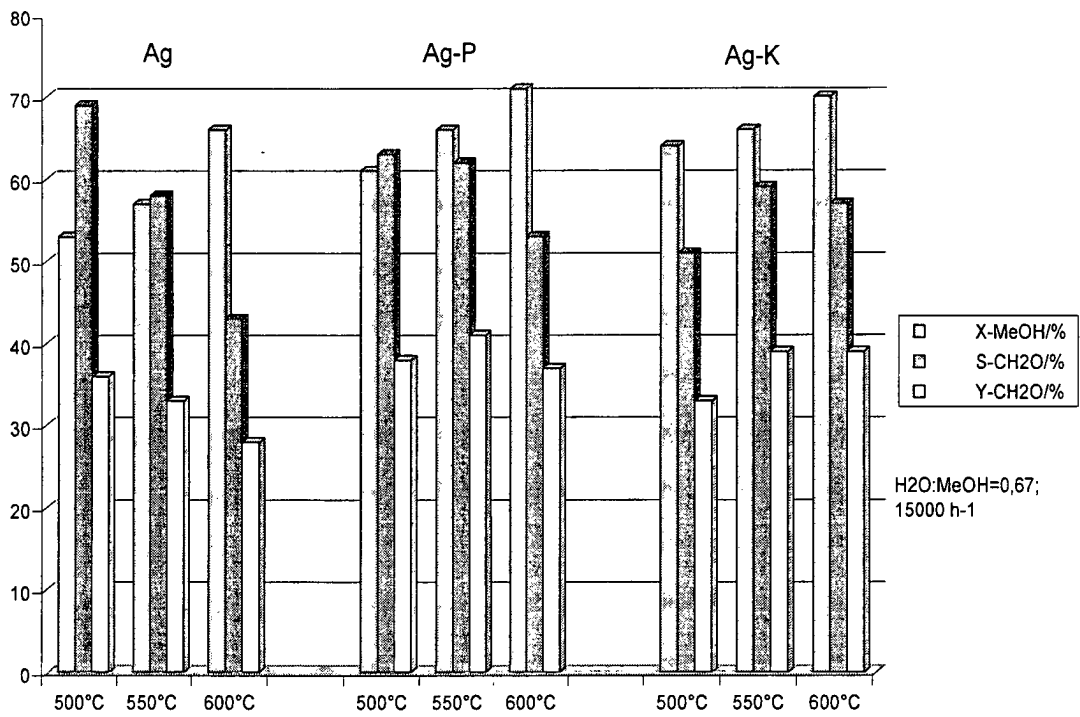


Fig. 1

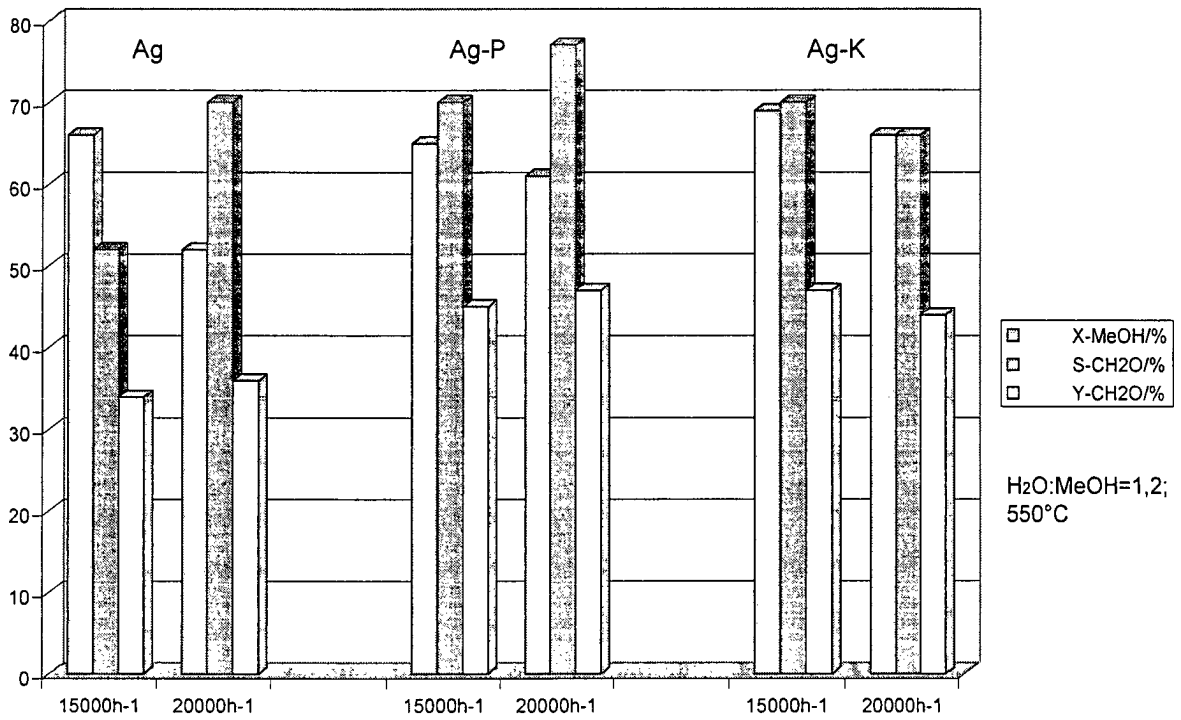


Fig. 2

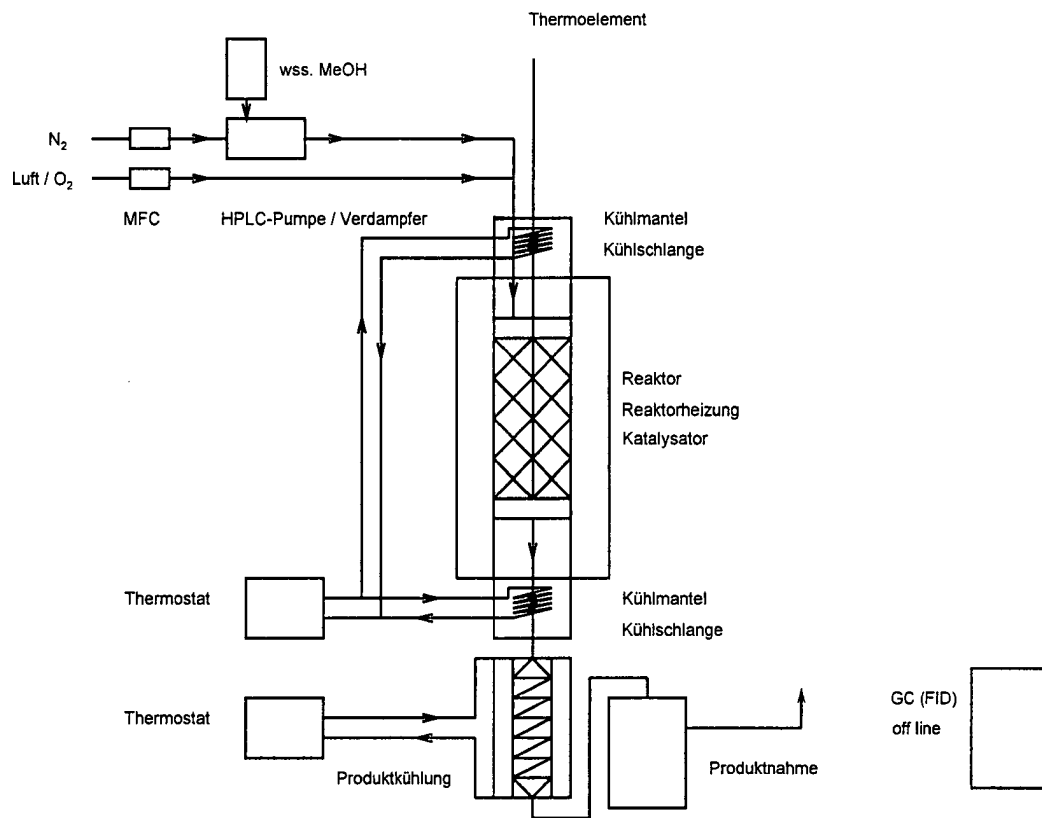


Fig. 3