



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102137716 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200980133739. 7

B01J 37/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 08. 26

B01J 37/03 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008045148. 7 2008. 09. 01 DE

(56) 对比文件

EP 1110647 A2, 2001. 06. 27,

EP 1110647 A2, 2001. 06. 27,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 01

审查员 李翼

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/006170 2009. 08. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02010/022923 EN 2010. 03. 04

(73) 专利权人 金银手选工段公共股份公司

地址 德国普福尔茨海姆

(72) 发明人 M·布兰科

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

B01J 21/04 (2006. 01)

B01J 21/06 (2006. 01)

B01J 23/50 (2006. 01)

B01J 35/00 (2006. 01)

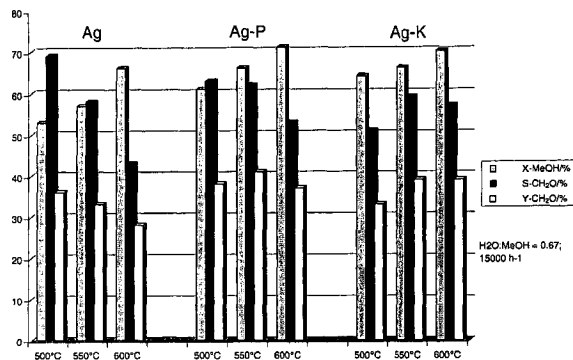
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

制备甲醛的银催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生产有涂层的银催化剂的方法。本发明还涉及银催化剂本身和它们在甲醛合成中的有利用途。



1. 一种生产具有选自铝、硅、锆、钛和它们的组合的元素的氧化材料的薄多孔涂层的银晶体的方法，

特征在于：

- a) 使银晶体与所讨论的元素的溶胶 - 凝胶溶液接触，和
- b) 收集所得银晶体，
- c) 除去有机溶剂和
- d) 随后在 50℃至银的熔点的温度下进行热处理，

其中银晶体的平均粒度分布为 0.15-2.5mm。

2. 权利要求 1 的方法，特征在于步骤 a) 在包含有机溶剂的溶剂中进行。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，特征在于所选的溶胶 - 凝胶溶液是在相应的醇作为有机溶剂中的所讨论的元素的醇盐。

4. 权利要求 3 的方法，特征在于选择的所讨论的元素的醇盐化合物是选自甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、正丁醇盐、仲丁醇盐、异丁醇盐、叔丁醇盐或它们的结构异构体中的一种。

5. 权利要求 1 的方法，特征在于通过在环境条件下使溶剂蒸发出去，而使所得银晶体不含溶剂。

6. 权利要求 1 的方法，特征在于在 400℃ -800℃ 的温度下进行热处理。

7. 可通过权利要求 1-6 的方法中的一种获得的具有选自铝、硅、锆、锡、钛和它们的组合的元素的氧化材料的薄多孔涂层的银晶体，其中银晶体的平均粒度分布为 0.15-2.5mm。

8. 权利要求 7 的银晶体，特征在于涂层的厚度为 0.3 μ m-10 μ m。

9. 权利要求 7 的银晶体，特征在于氧化材料选自： SiO_2 ，多种铝氧化物， TiO_2 ， ZrO_2 ，这些化合物的混合物，任选为陶瓷形式。

10. 权利要求 7 的银晶体，堆积密度为 >1700g/l 和 <3800g/l 之间。

11. 根据权利要求 7-10 任一项的银晶体作为用于甲醛制备中的催化剂的用途。

制备甲醛的银催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产有涂层的银催化剂的方法。本发明还涉及银催化剂本身及其在甲醛合成中的有利用途。

背景技术

[0002] 甲醛 (FA) 是最重要的商业化学品中的一种;2002 年 EU 的产量大于 3 百万公吨;世界范围可能已经生产了 2 倍的量 (5.3 百万公吨 (1989)) [K. Weissermel, H. -J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994]。特别是对于生产多种树脂 (酚, 三聚氰胺, 等) 和聚合物, 需要 FA。事实上全部由甲醇进行合成 [K. Weissermel, H. -J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994; M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A : General, 238 (2003) 211], 虽然也已经研究了从甲烷进行直接合成 [H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G. -U. Wolf, B. Lücke, J. Catal., 191 (2000) 384]。通过脱氢或部分氧化实现从甲醇进行合成。虽然脱氢 (方程式 1) 吸热 (+84kJ/mol) 进行, 部分氧化 (方程式 2) 是强放热的 (-159kJ/mol)。

[0003] $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2$ 方程式 1

[0004] $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ 方程式 2

[0005] 部分氧化利用不同的催化剂在两个不同的过程中进行。主要的区别特征在于:首先是不同的催化剂,但是其次是遵守 MeOH 在空气中的爆炸极限。

[0006] 在空气缺乏或银接触过程 (BASF, Borden, Bayer, Degussa, ICI, Celanese, DuPont, Mitsubishi, Mitsui, 装置尺寸:80-135kt/a 的 FA) 中,利用的 MeOH 含量 > 37.5 体积%。在空气过量、钼酸盐或 FORMOX 过程 (Lummus, Montecatini, Hiag/Lurgi, Perstorp/Reichsdorf, 装置尺寸:20-30kt/a 的 FA) 中,过程在 < 7 体积%的 MeOH 含量下进行。所有装置中的约 80% 通过空气缺乏或银接触过程进行操作;西欧约 55% 的 FA 产量基于银接触过程 [M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A :General, 238 (2003) 211; Catalysis from A-Z, VCH Wiley, 2000, p. 224]。

[0007] 通过空气缺乏过程的部分氧化主要以两种变化形式进行:(i) MeOH 压载 (ballast) 法 (例如 Degussa, ICI) 和 (ii) 水压载法 (BASF)。然而在第一种方法中实现了不完全转化,其中仅仅使用了 MeOH 和空气,利用附加蒸汽调节可以在第二种方法种实现实质上的完全转化。通常用 60/40 的 MeOH/H₂O 混合物进行操作。

[0008] 然而,当前可用的方法都受到银催化剂在反应温度下相对快速结块并且变得更加难以使待引入的气体流动通过催化剂床的事实。当在这点上的支出变得太大时,需要关闭甲醛装置和更换催化剂,这导致昂贵的生产停工。水的高热容实现了水压载法中热量的均匀分布,并且保护催化剂不受过度快速地“烧结”。此外,蒸汽帮助阻止焦炭形成或使焦炭形成最小化。因为这些原因,水压载法中银催化剂的寿命明显高于甲醇压载法,虽然希望使用寿命的进一步增加 (WO 0130492)。

[0009] 原则上已知制备具有多孔二氧化硅凝胶涂层的纳米微粒银-铂合金 (Ultra-thin

porous silica coated silver-platinum alloy nano-particle as a new catalyst precursor, Kai Man K. Yu, David Thompsett, ShikChi Tsang, Chem. Commun., 2003, (13), 1522-1523)。然而,这些纳米颗粒不适合于甲醛合成,因为它们具有高太多的堆积密度,因此当在催化剂床中使用,非常难以使待转化的气体流动通过它们。

[0010] 因此,本发明的目的是详细说明用于生产银晶体的方法和详细说明银晶体本身,所述银晶体的使用寿命相对于通过水压载法的甲醛合成中的现有技术晶体进行了改进。同时,其它参数,例如空时收率、催化剂更换速度和活性不应受到负面影响。

发明内容

[0011] 所述目的根据权利要求得到了实现。

[0012] 根据前述,在生产具有选自铝、硅、锆、钛和它们的组合的元素的氧化材料的薄多孔涂层的银晶体的方法中,以下面的方式:

[0013] a) 使银晶体与所讨论的元素的溶胶-凝胶溶液接触,和

[0014] b) 收集所得银晶体,

[0015] c) 除去有机溶剂和

[0016] d) 随后在 50°C - 银的熔点的温度下进行热处理,从而以简单但是没有降低其有利性的方式获得所述问题的解决方案。尽管有涂层,所得银催化剂具有相等的活性和选择性,并且获得与没有相应涂层的原始使用的银晶体一样好的空时收率。然而同时,涂层帮助阻碍银晶体的烧结,这导致催化剂使用寿命的显著升高,因此通过不存在催化剂更换而大大减少成本。此外,完全出人意料地,与常规材料相比,催化剂更换本身可以更容易地进行管理,因为待更换的材料没有结块,而是可以更容易地从反应器中去除。

[0017] 在本方法中,在步骤 a) 中,使银晶体与所讨论的元素的溶胶-凝胶溶液接触。这优选通过用适当的溶液简单润湿所述晶体而进行。有利地,在含有有机溶剂的溶剂中进行步骤 a)。也可优选将所述晶体加入含有溶胶-凝胶溶液的容器/反应器中,任选在搅拌的同时进行。添加也可以颠倒。有利地,溶胶-凝胶溶液是其中所讨论的元素的醇盐溶解在有机基质中的一种溶胶-凝胶溶液。醇盐可以作为水解的结果而已经部分交联,因此可以以胶体溶解形式存在。为了使溶液稳定,可以加入特定的添加剂。

[0018] 如所述,溶胶-凝胶溶液优选以有机介质形式进行使用。本领域技术人员理解此处优选何种溶液。然而,特别优选其中使用的溶剂为醇的实施方案。非常特别优选溶剂可以选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、它们的结合异构体和它们的混合物。可以将另外的有机溶剂加入溶胶-凝胶溶液,例如醚。

[0019] 特别优选的实施方案是其中选择的溶胶-凝胶溶液是在相应醇作为有机溶剂中的所讨论的元素的醇盐。因此,非常特别优选的所讨论的元素的醇盐化合物选自甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、仲丁醇盐、异丁醇盐、叔丁醇盐、正丙醇盐或它们的结合异构体和它们的混合物。

[0020] 接下来,收集银晶体和因此去除过量的溶胶-凝胶溶液。收集可以通过简单过滤、倾析或类似的措施进行。随后,去除仍然粘附于银晶体的过量溶剂。这可以通过在环境条件下蒸发出溶剂而从所得银晶体中去除溶剂的简单方式完成。另外的措施是本领域技术人员所熟悉的。特别地,也可以通过另外的措施,例如应用真空、暴露于气体物流(空气,氮)

和类似措施,以加速的方式去除溶剂。

[0021] 在任选的最终步骤中,在 50°C - 银的熔点的温度下热处理所得银晶体。

[0022] 这优选在 300°C -700°C、最优选 400°C -600°C 的温度下完成。热处理可以在应用真空或在氧化气氛(有利地是空气)存在的条件下进行。

[0023] 如此获得的银晶体可以以这种形式或任选在如上规定的另外的过程措施之后用于甲醛生产。

[0024] 在本发明的另外构造中,本发明因此还涉及可通过本发明方法获得的具有选自铝、硅、锆、锡、钛和它们的组合的元素的氧化材料的薄多孔涂层的银晶体。

[0025] 用于甲醛合成的银晶体需要具有特定的形状,以能够成功用作催化剂。它们不能太小,因为否则太小的空腔仍然存在于用于待转化的气体流动通过的单个晶体之间。后果将是堵塞催化剂床。另一方面,晶体的粒度不应变得太大,因为否则结果是存在在昂贵的催化剂材料和表面积之间的不利的比例。已经发现有利地是当平均粒度分布为 0.15-2.5mm,更优选 0.5-2.0mm 和最优选 0.5-1.0mm。

[0026] 如上所述,银晶体的涂层用于阻止甲醛合成中催化剂床内的银晶体烧结在一起。涂层需要具有适当的厚度以确保这充分实现。因此,涂层应尽可能具有不小于 0.3 μm 的厚度。另一方面,可以推测,从粘合力 and 磨损的角度来看,太大的涂层厚度似乎不是有利的。因此,涂层厚度应为 0.3 μm-10 μm。优选厚度是 1.0-5.0 μm,更优选 2.0-4.0 μm 和最优选约 3.0 μm。

[0027] 涂层由预期元素的氧化材料组成。根据本发明,这样的材料解释为包含所讨论的元素的无机化合物,这些元素的存在形式为在整个材料内或至少主要部分内通过氧原子互相结合。氧化材料因此优选包含:多种类型的 SiO₂, 铝氧化物(例如 α-, β-, γ-Al₂O₃, 勃姆石,等), TiO₂, ZrO₂, 这些化合物的氧化物或混合氧化物(例如多种沸石、SAPO、钙钛矿、尖晶石等)的混合物。涂层也可以以陶瓷形式存在。

[0028] 本发明催化剂应有利地具有特定的堆积密度。这应当为 > 1700 和 < 3800g/l, 优选 > 1700 和 < 2400g/l 和最优选 > 1700 和 < 2000g/l。

[0029] 本发明也还涉及根据本发明进行涂覆的银晶体作为用于甲醛制备的催化剂的用途。

[0030] 为了该应用,例如甲醛合成,银晶体应具有 > 99.9%、优选 > 99.99% 的纯度。可以以超小的量存在于银晶体中的元素已经发现选自金、铋、铜、铁、铅、钨和铂。这些元素的量小于 100ppm, 优选 < 50ppm 和非常优选 < 30ppm。

[0031] 银晶体的涂层至少决定性地延迟了晶体在甲醛合成期间烧结在一起。当计划更换催化剂时,晶体也可以明显更容易从反应器中去除,因为晶体的结块不那么显著。涂层有效地赋予银晶体外骨架,这显著延长了甲醛合成中催化剂床的使用寿命,因此抵消了经常的催化剂更换。因为更换催化剂和生产停工是甲醛生产成本的主要顾虑,本发明有助于能够明显更便宜地进行甲醛合成。

[0032] 测试已经证明,出人意料之外地,新型催化剂的收率没有显著低于原始使用的银催化剂(图 1,图 2)。

[0033] 实施例:

[0034] 催化剂制备

[0035] 通过胶体状勃姆石 (Al_{100H}) 溶胶或聚合 Al₂O₃ 溶胶,用陶瓷 γ -Al₂O₃ 层涂覆 Ag 晶体。

[0036] 胶体状溶胶的特征是在 1nm 范围内分散的超小颗粒,其因为表面电荷而互相静电排斥。为了制备胶体状勃姆石溶胶,用 2-丁醇稀释三仲丁氧基铝 (ATSB),和滴加至用硝酸酸化的水。利用水过量的条件下进行水解。随后蒸馏出形成的 2-丁醇。作为在 120°C 下回流沸腾的结果,发生转化成勃姆石,同时发生溶胶的稳定化。获得发淡蓝色微光的清澈溶胶。

[0037] 对于聚合溶胶,金属醇盐类似地作为前体材料。因此类似地从异丙醇-稀释的三仲丁氧基铝 (ATSB) 制备聚合铝氧化物溶胶。与制备胶体状溶胶形成对比,此处仅供应少量的水,这导致部分水解和阻止氢氧化物沉淀。部分水解的醇盐在除去水的条件下缩合形成聚合物。通过加入配位剂例如乙酰丙酮阻止完全水解。在排除空气的条件下搅拌和添加硝酸,稳定溶胶。形成清澈溶胶。

[0038] 通过浸渍或喷淋,将如此获得的溶胶用于涂覆 Ag 晶体。之后是在 > 50% 的水分含量和 25-100°C 的温度下,在网状基材上干燥晶体。这将溶胶转化成凝胶;纳米颗粒三维交联。通过在 3 小时的保留时间下在 500°C 下于陶瓷坩锅中烧结有涂层的晶体,在 Ag 晶体上由凝胶层形成陶瓷涂层。

[0039] 文献:

[0040] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer

[0041] Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing

[0042] ACADEMIC PRESS, INC.

[0043] 活性测试

[0044] 使用图 3 中所示的装置进行活性测试。

[0045] 在 MFC (多流量控制器, MultiFlow Controller) 中计量进料 N₂ 和空气/O₂, 所述 MFC 已经提前通过皂膜计进行校准。为了检验,在通过未加热反应器之后,也测量气体物流。通过具有上游脱气装置的 HPLC 泵计量进料液体。通过初始重量产生 H₂O/MeOH 混合物。为了计算待计量进料的液体体积 (ml/min), 对于混合物密度,最初假定组分密度的添加剂性能。在测试已经完成,参考液体储存器重量的变化,检验注入的液体量。因此,对于计算 MeOH 转化率 (X-MeOH), 以及所有进料组分的体积百分数和 GHSV (气时空速), 实现了计量加入的 MeOH 量的校准。

[0046] 使用的反应器为 ALSINT 99.7 陶瓷管;外径 15mm, 内径 10mm, 长度 500mm (来自 Haldenwanger Berlin (**BTK-Buntenkötter** Technische Keramik, Neuss))。通过水冷却 (冷却盘管), 将反应器入口和出口保持在约 120°C 下。恒温箱 (120°C) 确保在将产物物流引入冷凝器中和引入用于产品样品的收集容器之前, 甲醛不会聚合。在连接反应器上游的蒸发器中, 在 120°C 下蒸发液体反应物。将反应器温度调节至催化剂床中所需的温度, 该温度在催化剂床中间进行测量。在液体进料速度和组成变化的情况下, 需要对它进行调节。在离开反应器和恒温箱之后, 在螺旋冷凝器中将产物气体冷却至约 5°C, 并转移至也类似冷却的样品抽取点中。

[0047] 在每种情况下, 催化剂床由混有 3g 1-1.4mm 白色高等级刚玉的 0.1g 颗粒级分 (fraction) 0.5-1mm 的 Ag 催化剂组成 (类似于 [M. Qian, M. A. Liaw, G. Emig, Appl. Catal.

A :General, 238 (2003) 211.])。床的体积为 2.3ml (基于 GHSV 计算)。为了在入口侧上预热进料,将另外的高等级刚玉床分层在催化剂床上。

[0048] 测试了 3 种催化剂试样:催化剂 1:“纯银”(Ag),催化剂 2:用聚合物改性的 Ag-基铝氧化物(氢氧化铝前体-本发明)(Ag-P),催化剂 3:用胶体改性的 Ag-基铝氧化物(铝溶胶前体-本发明)(Ag-K)。

[0049] 利用 AT-Q 30m×0.32mm 毛细管柱和具有上游甲烷转化器的 FID,通过 Shimadzu GC 17A 实现气相色谱分析。具体而言,利用了以下条件:

[0050] 注射体积 0.9 μl,分流 40,线性速度 30.9cm/s,温度程序 6min 等温 120℃,10K/min 至 200℃,保持时间 1min,每个样品 5 次注射。毛细管 GC 柱在初始温度 120℃下操作,以阻止甲醛聚合或通过 MeOH 形成甲缩醛。

[0051] 测试在 500-600℃下进行,空速为 6000-20000h⁻¹;MeOH:水的比例为 0.67 或 1.2。MeOH 转化率在 600℃下达到约 70%;FA 收率为 35-40%。在低负荷或高停留时间下,观察到高的 FA 分解速率;CO 是主要的产物。

[0052] 测试的细节可以由以下的表格获得:

[0053] 表 1

[0054] 催化剂初始化和后续催化测试的测试程序

[0055]

程序	t/h	T/℃	GHSV/h ⁻¹ (25℃)	H ₂ O : MeOH
				摩尔比
反应器加热, N ₂		5K/mm-200		
用进料启动		5K/mm-600	15000	
催化剂初始化	0-65	600	15000	0.67
测试 I	0-3	600	15000	0.67
停留时间变化	3-4.5	600	6000	0.67
测试 II	4.5-7.5	600	6000	0.67
T 的变化	7.5-24	500	6000	0.67
测试 III	24-27	500	6000	0.67
停留时间变化	27-28.5	500	15000	0.67
测试 IV	28.5-31.5	500	15000	0.67
T 的变化	31.5-48	550	15000	0.67

测试 V	48-51	550	15000	0.67
停留时间变化	51-52.5	550	6000	0.67
测试 VI	52.5-55.5	550	6000	0.67
停留时间变化	55.5-72	550	15000	1.20
H2O 压载的增加				
测试 VII	72-75	550	15000	1.20
停留时间变化	75-76.5	550	20000	1.20
测试 VIII	76.5-79.5	550	20000	1.20

[0056] 表 2- 测试参数

[0057]

测试	N ₂	H ₂ O	MeOH	O ₂	GHSV/h-1 (25°C)	停留时间 (823K)
I, IV, V	22.00 l/h	4.05 l/h	6.04 l/h	2.425 l/h	15000	0.087 秒
		11.7 vol%	17.5 vol%	7.0 vol%		
		H ₂ O:MeOH=0.67	8.57 g/h			
		液体反应物 I: 0.234 ml/min	0.268 mol/h			
		226.1 g H ₂ O + 600 g MeOH				
II, III, VI	8.80 l/h	液体反应物 I: 0.094 ml/min	0.107 mol/h	0.968 l/h 7.0 vol%	6000	0.217 秒
VII	18.83 l/h	7.25 l/h	0.268 mol/h	2.415 l/h	15000	0.087 秒
		21.0 vol%		7.0 vol%		
		H ₂ O:MeOH=1.2				
		液体反应物 II: 0.277 ml/min				
		405.0 g H ₂ O + 600 g MeOH				
VIII	25.04 l/h	9.64 l/h	0.356 mol/h	3.218 l/h	20000	0.065 秒
		21.0 vol%		7.0 vol%		
		H ₂ O:MeOH=1.2				
		液体反应物 II: 0.368 ml/min				

[0058] 表 3- 真实参数 1 (催化剂 1 = Ag (参比), 催化剂 2 (Ag-P), 催化剂 3 (Ag-K))

[0059]

	测试 I. IV. V; 催化剂 1; 2; 3		测试 II. III. VI; 催化剂 1; 2		催化剂 3; 测试 II	测试 III	测试 VI
	目标	实际	目标	实际	实际	实际	实际
N₂	22.0 l/h	22.3 l/h	8.8 l/h	9.27 l/h			
O₂	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%			
液体反应物	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
H₂O	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⁻¹	15300 h⁻¹	6000 h⁻¹	6265 h⁻¹			
停留时间	0.087 秒	0.085 秒	0.217 秒	0.208 秒			

[0060] 表 4-Real 参数 2(催化剂 1 = Ag(参比), 催化剂 2(Ag-P), 催化剂 3(Ag-K))

[0061]

	测试 VII; 催化剂 1; 2		催化剂 3	测试 VIII; 催化剂 1; 2		催化剂 3
	目标	实际	实际	目标	实际	实际
N₂	18.83 l/h	19.10 l/h		25.04 l/h	23.70 l/h	
O₂	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%	
液体反应 物	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%	8.37 l/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
H₂O	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-1	15300 h-1		20000 h-1	20000 h-1	
停留时间	0.087 秒	0.085 秒		0.065 秒	0.065 秒	

[0062] 在所有利用的反应条件下,出人意料地,使用表面用铝氧化物沉积物改性的 Ag 催化剂 (Ag-P 和 Ag-K) 没有获得明显更差的收率和甲醇转化率。

[0063] 图 1 和 2 显示了作为反应温度和空速函数的 MeOH 转化率和 FA 收率。

[0064] 图 1 :MeOH 转化率和 FA 选择性或收率相对于反应温度

[0065] 图 2 :MeOH 转化率和 FA 选择性或收率相对于负荷

[0066] X-MeOH :MeOH 转化率 [%]

[0067] S-FA : 甲醛选择性 [%]

[0068] Y-FA : 甲醛收率 [%]

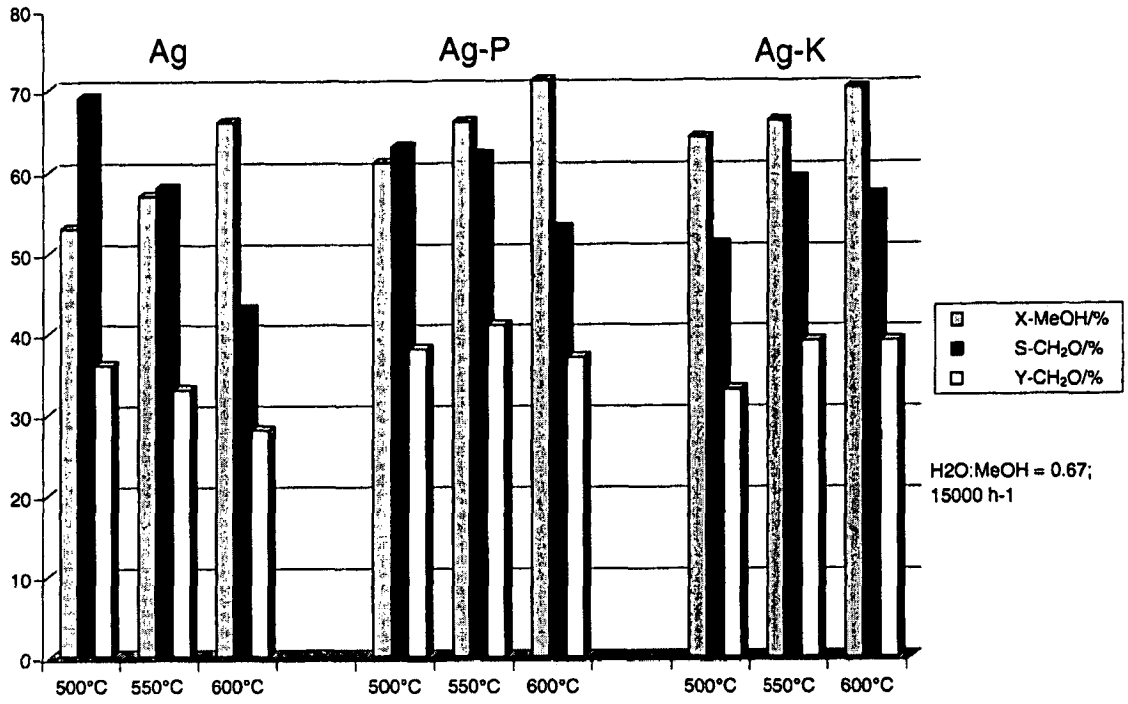


图 1

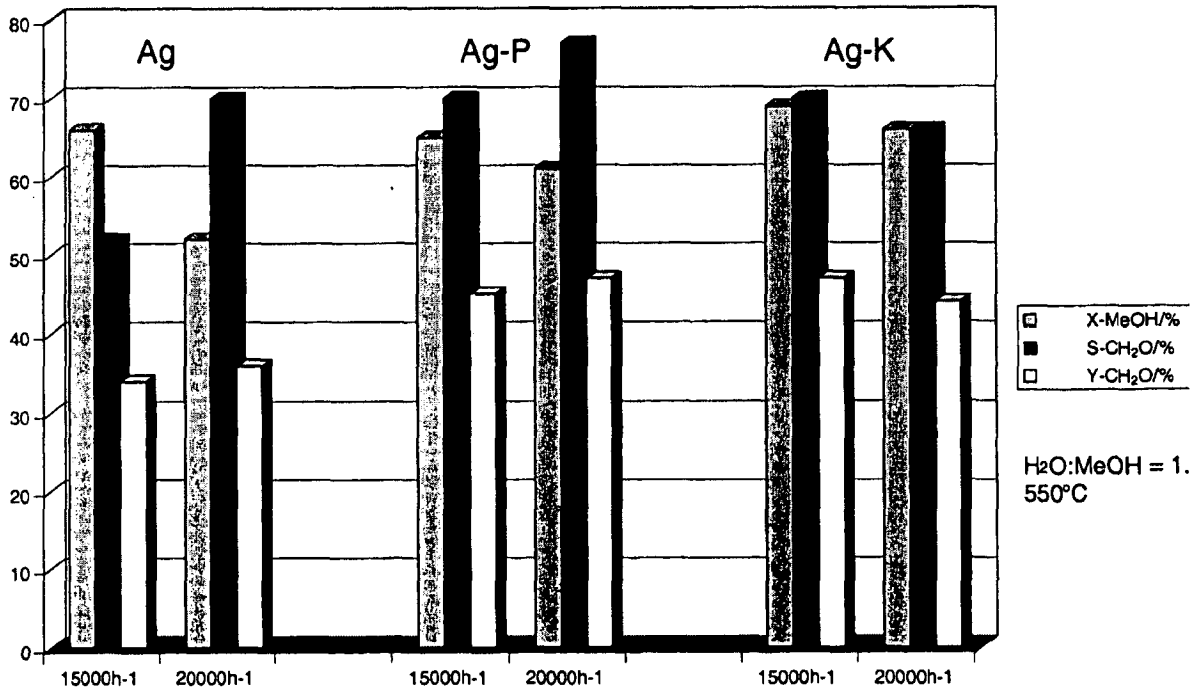


图 2

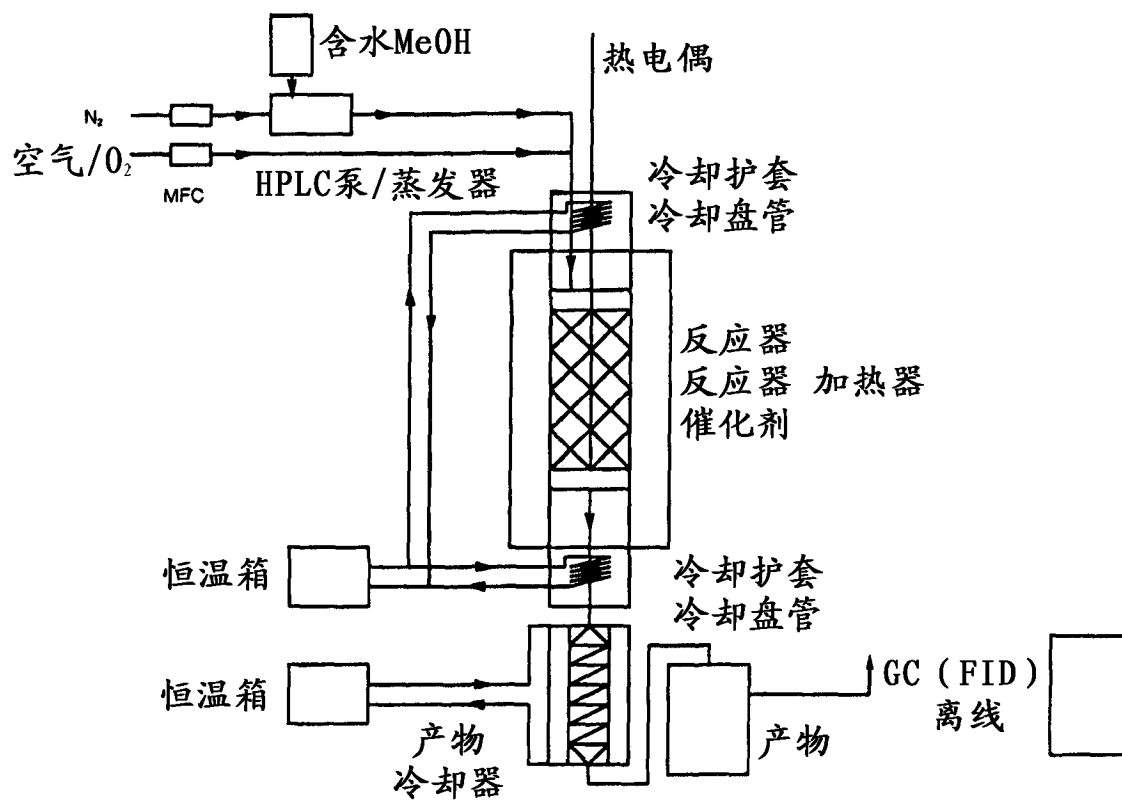


图 3