

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 23/50
B01J 37/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02111412.9

[43] 公开日 2002 年 12 月 25 日

[11] 公开号 CN 1386580A

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02111412.9
[71] 申请人 复旦大学
地址 200433 上海市邯郸路 220 号
[72] 发明人 徐华龙 沈 伟

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
代理人 姚静芳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种化学镀制备负载银催化剂的方法

[57] 摘要

一种化学镀制备负载银催化剂的方法。现有技术尚无一种工艺简单,成本不高,银与载体结合稳定的该类催化剂的制备方法。本发明负载银采用化学镀方法制备,即通过化学镀的方法,将银和一种或数种不溶性的固体颗粒,均匀地负载到多孔催化剂载体上。采用这种方法制备的负载银催化剂金属银分布均匀,银与载体结合强,催化剂稳定性好,在制备时可均匀加入对催化剂性能有促进作用的颗粒,与银形成稳定结构,可显著提高催化剂活性。

ISSN 1008-4274

1. 一种化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是负载银采用化学镀方法制备,即通过化学镀的方法,将银负载到多孔的催化剂载体上。
2. 根据权利要求1所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是负载银的多孔载体是多孔的、不溶解于镀液的固体。
3. 根据权利要求2所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是固体载体是球形或柱型或环形。
4. 根据权利要求1所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是化学镀的镀液由银氨络离子、氨水、还原剂组成;化学镀中银离子含量为0.05~0.5mol/L,游离氨与银氨络离子的摩尔比为1~10,还原剂与银氨络离子离子的摩尔比为1~10。
5. 根据权利要求4所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是还原剂为甲醛或葡萄糖或酒石酸盐或硫酸肼。
6. 根据权利要求4所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是化学镀液中加入氢氧化钠作为速度调节剂,其浓度是0~0.5mol/L。
7. 根据权利要求4所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是在镀液中加入1.0nm~40 μ m的固体颗粒,加入量是10~200g/L。
8. 根据权利要求7所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是在镀液中加入纳米级的固体颗粒。
9. 根据权利要求4所述的化学镀制备负载银催化剂的方法,其特征是在该镀液中制得的负载银经洗涤,烘干,在400~700℃焙烧1~6小时。
10. 根据权利要求1所述的结晶银催化剂制备方法,其特征是该催化剂可用于脂肪醇或芳香醇催化氧化一步生成相应的醛或酮,氧化反应在固定床绝热反应器上进行,反应产物急冷,气化的醇、水与空气混合后连续进入催化床进行氧化反应,其反应条件如下:
 - (1) 空气中氧与醇的摩尔比是0.6—2.0;
 - (2) 醇进料的液时空速是6—60 hr⁻¹;
 - (3) 氧化反应温度是400—750℃。

一种化学镀制备负载银催化剂的方法

技术领域

本发明涉及一种化学镀制备负载银催化剂的方法，该催化剂可用于醇氧化制相应的醛和酮，如甲醇气相氧化合成甲醛，乙二醛气相氧化合成乙二醛，乳酸乙酯气相氧化合成丙酮酸乙酯，苯乙醇气相氧化合成苯乙醛等。

背景技术

负载银作为乙烯氧化制环氧乙烷，醇氧化制相应的醛和酮的催化剂已经应用了很多年，负载银是将银分布在惰性物质即载体的表面制成的，通常，载体为多孔的、难溶的球状、环状或片状，负载银催化剂在很多化学反应中得到应用，如加氢、裂解、脱氢、环氧化及从伯醇和仲醇制醛和酮。银是一种贵金属，为了减少银的用量，人们发展了很多将银担载在载体上的方法。美国专利 US 1,067,665 将载体浸在硝酸银溶液中，然后烘干、焙烧制得含银 35~50% 的负载银，该法制得的负载银比表面小，分布不均匀，活性不够理想。美国专利 US 3,702,259、US 3,956,184 和 US 4,126,582 采用银的胺络离子和氰络离子的浸渍液，加还原剂制得负载银，但加入还原剂后银会在容器表面和溶液中析出，且一些改善催化剂性能的促进剂无法在制备时均匀加入。美国专利 US 2,805,229 用银氨络离子负载在多孔管状载体上，加热分解后得到负载银催化剂。美国专利 US 4,330,437 在浸渍银盐前先将载体用可挥发液体湿润，然后浸渍、烘干、焙烧，得到负载银催化剂。美国专利 US 6,184,175B1 以烃为溶剂在多孔载体上负载银盐，加热分解后得到负载银催化剂。目前尚无一种工艺简单、成本不高、银与载体结合稳定的该类催化剂的制备方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种性能优良的负载银催化剂的制备方法。

本发明的实施方案涉及到，采用化学镀制备负载银为催化剂，脂肪醇或芳香醇经空气氧化一步生成相应的醛或酮，氧化反应在固定床绝热反应器上进行。

本发明的负载银催化剂采用化学镀方法制备，化学镀是在无电流通过的情况下借助还原剂在同一溶液中进行氧化还原作用，从而使金属离子还原沉积在载体

表面的一种镀覆方法，以前的负载银催化剂采用均相化学还原的方法制备，银的沉积过程会毫无区别地发生在与镀液接触的所有物体上，而化学镀的溶液组成及其相应的工作条件使反应只限制在具有催化作用的多孔载体的表面进行，而在溶液本体内和容器壁上反应不自发进行。本发明是将银离子还原沉积在多孔催化剂载体上，从而制得银与载体结合稳定的银催化剂。

本发明采用化学镀制备负载银催化剂，载体可以是任何多孔的、不溶解于镀液的固体，如浮石、分子筛、氧化硅、氧化铝、陶瓷等。

上述载体可以是球形，或柱型，或环形等各种形状的浮石、分子筛等。镀液一般由银氨络离子、氨水、还原剂组成。化学镀银的速度随银离子含量递增而增加，但银离子浓度高，溶液不稳定，一般采用中低浓度 0.05~0.5mol/L。镀液中氨有利于银氨络离子的稳定，提高氨水浓度，银氨络离子稳定性增加，但过高导致镀银速度减慢，一般游离氨与银氨络离子的摩尔比为 1~10。

还原剂一般有甲醛，葡萄糖，酒石酸盐或硫酸肼，还原速度是甲醛>葡萄糖>酒石酸盐>硫酸肼，对于同一种还原剂，浓度低，化学镀速度慢，太高，还原速度剧增，容易造成镀液自分解，在镀液体相中析出金属银，一般为还原剂与银氨络离子离子的摩尔比为 1~10。

氢氧化钠是速度调节剂，随碱度提高，还原速度加快，过高时将导致镀液自分解，一般氢氧化钠浓度 0~0.5mol/L。

另外，采用化学镀制备负载银时可以方便地在金属银中镶嵌一种或数种性质各异的固体颗粒，所能选用的镶嵌物可以是任何可制成直径小于 1nm~40 μm 的不溶于镀液的固体，如陶瓷、磷化物、卤化物、TiO₂、ZrO₂、La₂O₃ 等，加入量是 10~200g/L。

本发明在镀液中加入纳米级的固体颗粒，其可均匀地分布在镀层金属中，改善催化剂的活性。

化学镀制得的负载银经洗涤，烘干后于 400~700℃焙烧 1~6 小时，即得到负载银催化剂。

本发明的制备方法进一步说明如下：

(1) 将硝酸银溶于蒸馏水中，待完全溶解后，边搅拌边慢慢加入氨水，先生成褐色氢氧化银沉淀和黑褐色氧化银沉淀，加入过量氨水后形成无色透明银氨络

合物溶液;

- (2) 将还原剂加入蒸馏水中, 需要时可加入氢氧化钠, 搅拌溶解;
- (3) 将以上两溶液混合, 得到化学镀液, 需要时可加入固体微粒;
- (4) 将载体放入化学镀液进行化学镀;
- (5) 过滤、烘干后于 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $1\sim 6$ 小时, 即得到负载银催化剂。

采用本发明制备的负载银催化剂可用于醇氧化制相应的醛和酮, 如甲醇气相氧化合成甲醛, 乙二醇气相氧化合成乙二醛, 乳酸乙酯气相氧化合成丙酮酸乙酯, 苯乙醇气相氧化合成苯乙醛等。

本发明制备的复合电结晶银催化剂用于醇气相氧化制相应的醛或酮时, 反应物料为醇、水蒸汽、氧气和氮气组成气相化合物, 进料时空气中氧与醇的摩尔比是 $0.6\sim 2.0$, 反应有最佳活性。水含量是 $10\sim 30\%$ (wt%), 配水量过高导致产物浓度太低, 无法直接制成商品, 配水量太低会影响催化剂活性。进料的液时空速是 $6\sim 60\text{hr}^{-1}$ (液时空速是单位体积催化剂上每小时通过的原料醇的液体体积数), 液时空速太小会影响产品醛或酮的选择性, 液时空速太大会影响醇的转化率。反应在 $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ 下连续进行, 产品急冷后喷淋吸收, 调节喷淋的补水量即可得商品醛。本发明醇的转化率可达 100% , 醛或酮的选择性可达 80% 。

本发明方法制备的负载银催化剂金属银分布均匀, 镀层与载体结合力强, 若在制备过程中加入纳米或微米级颗粒, 这种颗粒能十分均匀地分布在镀层金属中, 调变金属的物理和化学性质, 进一步改善催化剂的活性。本发明工艺简单, 成本不高, 效果良好。

具体实施方式

1. 将硝酸银溶于蒸馏水中配制成 0.05mol/L 的溶液, 然后边搅拌边慢慢加入氨水, 先生成褐色氢氧化银沉淀和黑褐色氧化银沉淀, 加入过量氨水后形成无色透明银氨络合物溶液, 过量的氨与银氨络离子的摩尔比为 1 。在另一蒸馏水溶液中加入还原剂甲醛, 甲醛与银氨络离子摩尔比为 2 , 用 NaOH 调碱度, 使 NaOH 浓度为 0.4mol/L 。上述两溶液混合均匀后即得化学镀液。将 NaY 型分子筛作为载体放入化学镀液进行化学镀, 镀好后过滤、烘干后于 450°C 焙烧 5 小时, 即得到负载银催化剂。

将 5 克催化剂装入一个直径为 14mm 的不锈钢反应器中, 将 $1, 2$ -丙二醇水

溶液用计量泵打入气化器，与预热后的空气混合，再经过热后进入催化床进行反应，1, 2-丙二醇的液时空速是 30hr^{-1} ，空气进料流量为 $0.055\text{M}^3/\text{h}$ ，反应温度 450°C ，产品急冷后喷淋吸收，控制喷淋的补充水量，得到 40% 的丙酮醛产品，1, 2-丙二醇转化率 100%，丙酮醛的选择性为 80.6%，催化剂使用寿命 60 天。

2. 将硝酸银溶于蒸馏水中配制成 0.05mol/L 的溶液，然后边搅拌边慢慢加入氨水，先生成褐色氢氧化银沉淀和黑褐色氧化银沉淀，加入过量氨水后形成无色透明银氨络合物溶液，过量的氨与银氨络离子的摩尔比为 1。在另一蒸馏水溶液中加入还原剂酒石酸盐，其与银氨络离子摩尔比为 2，用 NaOH 调碱度，使 NaOH 浓度为 0.4mol/L 。上述两溶液混合均匀后即得化学镀液，镀液中加入 100g/L 粒度为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的高温陶瓷颗粒，采用压缩空气搅拌。将氧化硅作为载体放入化学镀液进行化学镀，镀好后过滤、烘干后于 450°C 焙烧 5 小时，即得到负载银催化剂。

将 5 克催化剂装入一个直径为 14mm 的不锈钢反应器中，将 1, 2-丙二醇水溶液用计量泵打入气化器，与预热后的空气混合，再经过热后进入催化床进行反应，1, 2-丙二醇的液时空速是 30hr^{-1} ，空气进料流量为 $0.055\text{M}^3/\text{h}$ ，反应温度 580°C ，产品急冷后喷淋吸收，控制喷淋的补充水量，得到 40% 的丙酮醛产品，1, 2-丙二醇转化率 100%，丙酮醛的选择性为 79.5%，催化剂使用寿命 90 天。

3. 将硝酸银溶于蒸馏水中配制成 0.5mol/L 的溶液，然后边搅拌边慢慢加入氨水，先生成褐色氢氧化银沉淀和黑褐色氧化银沉淀，加入过量氨水后形成无色透明银氨络合物溶液，过量的氨与银氨络离子的摩尔比为 10。在上述溶液中加入还原剂葡萄糖，葡萄糖与银氨络离子摩尔比为 9，混合均匀后即得化学镀液。化学镀液中加入 10g/L 的磷化银和 200g/L 的 La_2O_3 纳米颗粒，采用超声波对溶液进行搅拌，将氧化铝作为载体放入化学镀液进行化学镀，镀好后过滤、烘干后于 500°C 焙烧 4 小时，即得到负载银催化剂。

将 5 克催化剂装入一个直径为 14mm 的不锈钢反应器中，将乙二醇用计量泵打入气化器，与预热后的空气，水蒸汽混合后进入催化床进行反应，乙二醇的液时空速是 50hr^{-1} ，空气进料流量为 $0.055\text{M}^3/\text{h}$ ，反应温度 620°C ，乙二醇转化率 100%，乙二醛的选择性为 81.5%，催化剂使用寿命 100 天。

4. 将硝酸银溶于蒸馏水中配制成 0.3mol/L 的溶液，然后边搅拌边慢慢加入

氨水，先生成褐色氢氧化银沉淀和黑褐色氧化银沉淀，加入过量氨水后形成无色透明银氨络合物溶液，过量的氨与银氨络离子的摩尔比为 5。在上述溶液中加入还原剂硫酸肼，其与银氨络离子摩尔比为 5，混合均匀后即得化学镀液。化学镀液中加入 10g/L 的溴化银，50g/L 的 TiO_2 和 100g/L 的 ZrO_2 颗粒，粒度为 1~10 μm ，采用超声波对溶液进行搅拌，将浮石作为载体放入化学镀液进行化学镀，镀好后过滤、烘干后于 500℃ 焙烧 3 小时，即得到负载银催化剂。

将 5 克催化剂装入一个直径为 14mm 的不锈钢反应器中，将苯乙醇用计量泵打入气化器，与预热后的空气，水蒸汽混合后进入催化床进行反应，苯乙醇的液时空速是 10hr^{-1} ，空气进料流量为 $0.015\text{M}^3/\text{h}$ ，反应温度 420℃，苯乙醇转化率 98.2%，苯乙醛的选择性为 74.3%，催化剂使用寿命 80 天。

5. 将 5 克例 4 制得的银催化剂装入一个直径为 14mm 的不锈钢反应器中，将乳酸乙酯水溶液用计量泵打入气化器，与预热后的空气混合，再经过热后进入催化床进行反应，乳酸乙酯的液时空速是 45hr^{-1} ，空气进料流量为 $0.070\text{M}^3/\text{h}$ ，反应温度 600℃，乳酸乙酯转化率 100%，丙酮酸乙酯的选择性为 81.9%。催化剂使用寿命 85 天。