

Изобретение относится к области производства катализаторов, в частности, медь-цинк-алюминиевых катализаторов для низкотемпературного синтеза метанола и низкотемпературной конверсии монооксида углерода.

Известен способ получения медь-цинк-алюминиевого катализатора путем осаждения гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия при pH 7,0 - 9,0 и температуре 20 - 85°C с последующим осаждением карбонатов цинка и меди при pH 6,0 - 8,0 и температуре 20 - 85°C [1].

Ближайшим техническим решением является способ приготовления катализатора осаждением азотнокислых солей меди, цинка и алюминия карбонатом натрия при температуре 50 - 100°C и pH 6,0 - 9,0. Полученную суспензию перемешивают во второй емкости до установления pH 7,0, отфильтровывают, промывают, сушат, прокаливают и таблетируют [2].

Недостатком известных способов является то, что в первом случае снижается селективность катализатора из-за образования диметилового эфира на оксиде алюминия, а также способ не обеспечивает достаточного взаимодействия обеих частей катализатора, что приводит к снижению его стабильности. В способе по прототипу при накоплении суспензии во втором реакторе происходит старение осадка, сущность которого состоит в рекристаллизации фаз, увеличении степени упорядоченности кристаллов гидрокарбонатов, уменьшении взаимной растворимости фаз. Следствием этого является снижение активности катализатора. Кроме того, рост кристаллов приводит к тому, что при таблетировании в единице сечения таблетки образуется меньшее число контактов между частицами, а значит снижается механическая прочность таблеток.

Задачей изобретения является создание процесса приготовления катализатора, обладающего высокой активностью, стабильностью и механической прочностью путем получения оптимальной структуры осадка предшественника катализатора.

Поставленная задача решается таким образом, что в способе приготовления катализатора осаждением азотнокислых солей меди, цинка и алюминия карбонатом натрия при повышенной температуре с последующим выделением осадка, промывкой, сушкой, таблетированием, согласно изобретению, процесс осаждения ведут при температуре 50 - 80°C, pH 6 - 8 и времени осаждения 3 - 60 мин. Кроме того, процесс осаждения медь-цинкового или медь-цинк-алюминиевого соединения проводят на предварительно осажденный цинк-алюминиевый стабилизатор. Процесс осаждения проводят при непрерывной подаче растворов в реакторную систему, состоящую из одного или нескольких реакторов, и непрерывном отводе суспензии из системы, причем среднее время пребывания медь-цинк-алюминиевого соединения в реакционной зоне составляет до 60 мин.

Предлагаемый способ приготовления катализатора осуществляют следующим образом. Раствор нитратов меди, цинка и алюминия или только меди и цинка направляют в реактор осаждения. Сюда же подают раствор карбоната

щелочного металла. Осаждение проводят в реакторе периодического действия или в реакторе с непрерывным отводом суспензии, или в каскаде из последовательно расположенных реакторов. Скорость подачи растворов и их соотношение выбирают таким образом, чтобы поддерживать pH, равное 6 - 8, а время пребывания осадка в реакционной зоне составляло 3 - 60 мин. Температуру в реакционной зоне поддерживают 50 - 80°C. Для повышения стабильности катализатора в реактор вводят суспензию предварительно осажденного цинк-алюминиевого стабилизатора. Последний осаждают сливанием раствора нитратов цинка и алюминия с раствором карбоната щелочного металла при pH не выше 7,0. Полученный осадок предшественника катализатора отделяют от маточника, промывают, сушат, прокаливают и таблетируют. Возможно использование катализатора в непрокаленном виде или в виде смеси прокаленного и непрокаленного катализатора.

Процесс ускоренного осаждения, при котором среднее время пребывания осаждаемой массы в реакторной системе не превышает 60 мин, отличается тем, что в осадке не успевает образоваться достаточно упорядоченная структура. Получаемые высокодисперсные разупорядоченные гидрокарбонатные соединения меди, цинка и алюминия после разложения на стадии прокаливания дают высокую степень дисперсности оксидов, обеспечивающую большие значения поверхности и активности катализаторов.

Использование реакторов с постоянным отводом продуктов реакции позволяет стабилизировать параметры процесса осаждения.

Применение в реакторной системе нескольких реакторов позволяет повысить производительность технологической линии, а также приближает распределение осажденного вещества по времени пребывания в реакторной системе к более оптимальному линейному. При этом образуются частицы разной степени дисперсности, которые будут обеспечивать активность катализаторов на протяжении длительного периода их эксплуатации.

Введение в реактор предварительно осажденного цинк-алюминиевого соединения повышает стабильность катализаторов, поскольку частицы цинк-алюминиевой шпинели более термостойчивы в сравнении с оксидами меди и цинка и ограничивают их рекристаллизацию в процессе эксплуатации. Наличие оксида цинка в стабилизаторе нейтрализует кислые центры оксида алюминия и тем самым повышает селективность катализатора. Низкие значения pH при осаждении стабилизатора обеспечивают получение соединения, при прокатке которого образуется цинк-алюминиевая шпинель. Использование pH выше 7 приводит к образованию наряду со шпинелью других цинк-алюминиевых фаз, что снижает активность и стабильность катализатора.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что совокупность существенных признаков заявляемого технического решения не известна, следовательно техническое решение обладает новизной.

Применение предлагаемого способа приготовления катализаторов синтеза метанола и конверсии оксида углерода в промышленных условиях позволяют повысить, по сравнению с существующей технологией, активность и

стабильность получаемых катализаторов, а также увеличить механическую прочность таблеток при заданном насыпном весе. С другой стороны, применение предлагаемого способа в непрерывном режиме осаждения будет способствовать повышению уровня автоматизации производства, а также внедрению более современной технологии, в частности, на стадии осаждения и фильтрации.

Приведенные ниже примеры выполнения настоящего изобретения иллюстрируют практическое осуществление предлагаемого способа.

Пример 1 (сравнительный). 1,5л раствора нитратов меди, цинка и алюминия сливают вместе с раствором карбоната натрия в течение 30мин, поддерживая pH смеси 6,5 - 7,0 и температуру 85°C. Суспензию перемешивают при 85°C 60мин до установления постоянного значения pH 7,1. Суспензию фильтруют, осадок тщательно отмывают водой, сушат при 110°C 12ч и прокаливают при 300°C 6ч.

Полученный продукт таблетуют после добавления 2% графита и получают таблетки 5 × 5мм с прочностью на раздавливание 5,6МПа.

Катализатор испытывают в синтезе метанола в виде фракции 0,25 - 0,5мм под давлением 5МПа, температура 220°C, синтез-газ состава $H_2 : CO = 2 : 1$, 5% CO_2 , объемная скорость 10000 1/ч.

Термостойкость оценивают по изменению дисперсности кристаллитов меди при нагревании в термокамере, установленной на рентгеновском дифрактометре, через которую продувают газ-восстановитель.

Данные испытаний приведены в таблице.

Примеры 2 - 16. Для приготовления раствора нитратов меди, цинка и алюминия 1270г порошка меди, 814г оксида цинка и 1200г нитрата алюминия девятиводного смешивают с 5л деминерализованной воды. Постепенно добавляют 6,2л 56% азотной кислоты. После полного растворения компонентов объем раствора доводят водой до 33,5л.

Для приготовления раствора нитратов меди и цинка 1270г порошка меди и 814г оксида цинка смешивают с 5л деминерализованной воды. Постепенно добавляют 6,2л 56% азотной кислоты. После полного растворения компонентов объем раствора доводят водой до 32,1л.

Для приготовления раствора нитритов цинка и алюминия 814г оксида цинка и 7500г нитрата алюминия девятиводного смешивают с 5л деминерализованной воды. Постепенно добавляют 1,7л 56% азотной кислоты. После полного растворения компонентов объем раствора доводят водой до 20л.

Для приготовления раствора карбоната натрия 1300г карбоната натрия безводного растворяют в 8,7л деминерализованной воды.

1,5л раствора нитратов меди, цинка и алюминия сливают вместе с приблизительно таким же количеством раствора карбоната натрия, поддерживая постоянные pH и температуру. Время осаждения 3 - 60мин. Суспензию фильтруют, осадок отмывают водой, сушат при 110°C 12ч и прокаливают при 300°C 6ч.

Можно предварительно осадить цинк-алюминиевый стабилизатор. Для этого 100мл раствора нитратов цинка и алюминия сливают вместе с раствором карбоната натрия,

поддерживая постоянные pH и температуру. Затем в этот же реактор на образовавшийся стабилизатор сливают 1,5л раствора нитратов меди, цинка и алюминия (или 1,5л раствора нитратов меди и цинка) вместе с приблизительно таким же количеством раствора карбоната натрия, поддерживая постоянные pH и температуру. Время осаждения 3 - 60мин. Суспензию фильтруют, осадок отмывают водой, сушат при 110°C 12ч и прокаливают при 300°C 6ч. Полученный продукт таблетуют после добавления 2% графита и получают таблетки 5 × 5мм. Катализатор испытывают как описано в примере 1.

Условия приготовления и результаты испытаний катализаторов приведены в таблице.

В примерах 13 - 16 осаждение проводят в реакторе непрерывного действия, суспензия из которого непрерывно отводится через переливной штуцер на фильтрование, либо в каскаде из двух реакторов, в первом из которых осаждают цинк-алюминиевый стабилизатор, а во втором - активную фазу катализатора. Объем реактора до переливного штуцера 1л.

4л раствора нитратов меди, цинка и алюминия сливают одновременно с приблизительно таким же количеством раствора карбоната натрия, поддерживая постоянные pH и температуру. Скорость сливания раствора нитратов поддерживают такой, чтобы обеспечить необходимое среднее время пребывания суспензии в реакционной зоне.

Суспензия непрерывно отводится на фильтрование. Осадок отмывают водой, сушат при 110°C 12ч и прокаливают при 300°C 6ч. Полученный продукт таблетуют после добавления 2% графита и получают таблетки 5 × 5мм.

Условия приготовления и результаты испытаний катализаторов приведены в таблице.

Пример 17. 350г порошка меди, 450г оксида цинка и 900г нитрата алюминия девятиводного смешивают с 5л деминерализованной воды. Постепенно добавляют 2,2л 56% азотной кислоты. После полного растворения компонентов объем раствора доводят водой до 13л.

Полученный раствор сливают одновременно приблизительно таким же количеством раствора карбоната натрия в реактор непрерывного действия, поддерживая pH 6,5 и температуру 70°C. Скорость сливания раствора нитратов 1,5л/ч (среднее время пребывания суспензии в реакционной зоне 20мин). Суспензию фильтруют, осадок отмывают водой, сушат при 110°C 12ч и прокаливают при 300°C 6ч. Полученный продукт таблетуют после добавления 2% графита и получают таблетки 5 × 5мм с прочностью на раздавливание 12МПа.

Для испытаний на активность готовят фракцию 2 - 3мм. Испытание на активность в реакции конверсии оксида углерода проводят при следующих условиях: объемная скорость 5000 1/ч, соотношение пар : газ 0,7 : 1, состав газа, об. %: CO 12,5; CO_2 9,4; H_2 55,0; N_2 23,1. Активность - константа скорости реакции по уравнению I порядка по оксиду углерода в кинетическом режиме, $см^3/г \cdot с$ при 225°C равна 15.

Из данных таблицы видно, что катализаторы, приготовленные по примерам 2 - 16, превосходят прототип (пример 1) по прочности таблеток, производительности, а также являются более термостойкими. Примеры иллюстрируют влияние pH, температуры и времени осаждения.

Уменьшение времени осаждения ведет к росту дисперсности катализатора и, как следствие, к повышению активности. Увеличение pH и температуры осаждения равносильно увеличению времени осаждения, т.е. при более высоких pH и температуре ускоряются процессы старения осадка. Введение в катализатор предварительно осажденного стабилизатора приводит к росту термоустойчивости, которая тем выше, чем ниже pH осаждения стабилизатора (примеры 9, 10, 11). В примере 12 показано, что введение алюминия в основную часть катализатора не является обязательным. Примеры 13 - 16 показывают положительный эффект при использовании способа непрерывного осаждения. Величина среднего времени нахождения частиц в реакторе эквивалентна времени осаждения при периодическом осаждении. Выход среднего времени за заявляемые пределы (пример 15) приводит к ухудшению всех характеристик катализатора. Осаждение со стабилизатором (пример 16) и здесь дает положительный эффект для термоустойчивости.

Таблица

Результаты испытаний катализаторов синтеза метанола

Пример	Состав	Условия приготовления					Прочность, МПа	Производительность, мл/мл·ч	Термоустойчивость, размер кристаллитов меди, Å, при температуре, °C			
		Стабилизатор		Активная фаза					200	300	400	500
		pH	t, °C	pH	t, °C	Время, мин						
1 (ср)	2CuO·ZnO·0.16Al ₂ O ₃	-	-	6.5-7	85	90	5.6	1.0	24	34	50	78
2	:-	-	-	6.5	70	60	7.0	1.1	24	33	49	75
3	:-	-	-	6.5	70	30	7.8	1.2	18	28	42	65
4	:-	-	-	6.5	70	3	8.7	1.2	18	27	42	63
5	:-	-	-	6.5	80	30	6.8	1.1	22	30	45	70
6	:-	-	-	6.5	50	30	8.1	1.2	18	29	43	64
7	:-	-	-	6.0	70	30	7.5	1.2	17	27	40	63
8	:-	-	-	8.0	70	30	6.1	1.0	23	32	50	75
9	2CuO·ZnO·0.16Al ₂ O ₃ + +7.2% [ZnO·Al ₂ O ₃]	7	70	6.5	70	30	8.2	1.2	17	26	41	64
10	:-	5	70	6.5	70	30	8.4	1.2	14	22	36	58
11	:-	8	70	6.5	70	30	8.0	1.0	22	32	46	72
12	2CuO·ZnO+ +7.2% [ZnO·Al ₂ O ₃]	5	70	6.5	70	30	7.9	1.1	16	24	37	60
13	2CuO·ZnO·0.16Al ₂ O ₃	-	-	6.5	70	60	7.1	1.2	21	29	43	65
14	:-	-	-	6.5	70	10	8.1	1.3	17	27	42	63
15	:-	-	-	6.5	70	90	5.8	1.0	23	34	50	76
16	2CuO·ZnO·0.16Al ₂ O ₃ + +7.2% [ZnO·Al ₂ O ₃]	5	70	6.5	70	10	8.8	1.3	14	21	34	55