

Изобретение относится к области производства катализаторов, в частности, медьцинкалюминиевых катализаторов для низкотемпературного синтеза метанола.

Известен способ приготовления предшественника активной фазы катализатора, при котором вначале осаждают гидрат оксида алюминия и основной карбонат цинка содой из раствора азотнокислых солей металлов при 85°C и pH = 6,5. Затем осадок фильтруют, промывают и смешивают повторно с водой и раствором азотнокислых солей меди и цинка. Основные карбонаты меди и цинка осаждают на осадок соединений цинка и алюминия [1].

Недостатком известного способа является то, что в результате фильтрации и промывки первого осадка нарушается химическое взаимодействие между первым и вторым осадками, а также происходит старение гидроксида алюминия в отмытом первом осадке, что приводит к уменьшению стабильности, кроме того уменьшается количество центров кристаллизации при кристаллизации второго осадка, что приводит к образованию более крупных кристаллов и снижению активности.

Ближайшим решением поставленной задачи является способ приготовления медьцинкалюминиевого катализатора путем осаждения гидроксида алюминия содой из раствора азотнокислого алюминия при pH 7,0-9,0 и температуре 20-85°C, а затем осаждение карбонатов цинка и меди при pH = 6,0-8,0 и температуре 20-85°C [2].

Недостатком данного способа является то, что при осаждении в качестве стабилизирующего наполнителя только гидроксида алюминия образуется относительно небольшое количество наполнителя. Кроме того, снижается стабильность катализатора за счет того, что не достигается прочная связь наполнителя с активной медьцинковой композицией. При осаждении в качестве активной композиции меди с цинком происходит образование смешанных основных карбонатов, например, малахита модифицированного ионами цинка и/или гидрокарбоната цинка модифицированного ионами меди. При разложении этих гидросоединений образуются крупные кристаллы оксидов меди и цинка, что приводит к снижению активности катализатора.

Задачей настоящего изобретения является разработка такого способа приготовления катализатора для синтеза метанола, в котором посредством сочетания количественных соотношений компонентов, операций и режимов, достигается повышение активности и стабильности катализатора.

Сущность заявляемого способа состоит в последовательном осаждении алюминий содержащего стабилизирующего наполнителя и активной медьцинксоодержащей композиции в присутствии данного наполнителя из соответствующих азотнокислых растворов добавлением карбоната натрия с последующим отделением образовавшейся катализаторной массы, ее сушкой, прокаливанием и формованием, согласно изобретению, осаждение алюминийсодержащего наполнителя ведут из азотнокислых растворов цинка и алюминия и осаждение медьцинксоодержащей композиции - из азотнокислого раствора меди и цинка, включающего азотнокислый алюминий, причем азотнокислый алюминий берут в количестве, обеспечивающем его содержание в наполнителе в пересчете на алюминий 20-80 мас.% от общего содержания алюминия в катализаторе.

Способ приготовления катализатора для синтеза метанола осуществляют следующим образом. Растворы азотнокислого алюминия и цинка одновременно сливают с 13% раствором карбоната натрия при температуре 70°C и pH равном 6,5-7,5 при непрерывном перемешивании. По окончании осаждения стабилизирующего наполнителя в полученную суспензию дозируют азотнокислые соли алюминия, цинка и меди одновременно с 13% раствором карбоната натрия, при температуре 70°C, pH = 6,5-7,5 при постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяют от маточника, промывают, сушат при комнатной температуре, а затем при 110°C - 5 часов, прокаливают при 290°C - 6 часов. Катализаторную массу таблетируют, дробят до фракции 2-3 мм и испытывают на активность и термоустойчивость.

Структура, образующаяся при осаждении азотнокислых алюминия и цинка является предшественником цинкалюминиевой шпинели, которая имеет высокие термостабильные свойства и остается практически рентгеноаморфной до температур 600-700°C. Высокодисперсная шпинель выполняет функцию стабилизирующего наполнителя в катализаторе, препятствуя спеканию однородных кристаллов. Наличие в наполнителе цинка обеспечивает достаточную связь частичек наполнителя с кристаллами оксида цинка из активной части катализатора. В то же время контакт цинка из состава наполнителя с медью способствует повышению активности катализатора.

В качестве активной композиции осаждают азотнокислые соли меди, цинка и алюминия. Ссаждение азотнокислого алюминия вместе с азотнокислыми медью и цинком приводит к взаимодействию цинка и алюминия с образованием высокодисперсного гидрокарбоната цинка. Результатом этого является образование более дисперсных смешанных медьцинковых гидрокарбонатов, которые после прокалики дают высокодисперсные оксиды меди и цинка. Значительные части фаз, образующихся после прокалики и восстановления находятся в рентгеноаморфном состоянии, что обеспечивает высокую активность полученного катализатора.

Отличительным существенным признаком предлагаемого способа является то, что осаждение алюминийсодержащего наполнителя ведут из азотнокислых растворов цинка и алюминия и осаждение медьцинксоодержащей композиции из азотнокислого раствора меди и цинка, включающего азотнокислый алюминий, причем азотнокислый алюминий берут в количестве, обеспечивающем его содержание в наполнителе в пересчете на алюминий 20-80 мас.% от общего содержания алюминия в катализаторе.

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

Пример 1 (сравнительный). 387 г алюмината натрия смешивают с 200 мл воды, 1100 мл 70% азотной кислоты, доводят объем до 6000 мл. Указанный раствор при 70°C сливают одновременно с 13% раствором соды при постоянном pH 8,0 при непрерывном перемешивании. После окончания дозировки алюминийсодержащего компонента, в полученную суспензию гидрата оксида алюминия в маточнике, содержащем нитрат натрия, дозируют 1700 мл раствора, содержащего 731 г азотнокислого цинка шестиводного и 435 г тригидрата нитрата меди. Одновременно туда же дозируют 13% раствор соды. Температура второго осаждения 70°C, pH 6,0. Полученный осадок отделяют от маточника, промывают десятикратным по объему маточника количеством

дистиллированной воды. Осадок сушат на воздухе, затем при 110°C - 5 часов и прокаливают при 300°C 6 часов. Полученную, таким образом, катализаторную массу таблетуют, дробят до фракции 2-3 мм и испытывают на активность и термоустойчивость при давлении 5,0 МПа, температуре 220°C, объемной скорости 10000 час⁻¹ на синтез-газе стехиометрического состава при соотношении H₂:CO = 2:1,6% об. – CO₂. Коэффициент термоустойчивости определяют как отношение активности катализатора при 220°C в синтезе метанола после перегрева катализатора при 330°C в течение 6 часов в атмосфере синтез-газа к исходной активности при 220°C. Активность катализатора выражают съемом метанола в мл на 1 мл катализатора в час. Данные испытаний приведены в таблице.

Пример 2.

Для приготовления цинкалюминиевого наполнителя берут 5,2 мл раствора нитрата цинка, содержащего 295 г/л цинка, смешивают с 50,8 мл нитрата алюминия, содержащего 25,4 г/л алюминия. Осаждают 13% раствором карбоната натрия при температуре 70°C и pH = 7,0. Готовят активную медьцинковую композицию с добавкой алюминия, для чего смешивают растворы нитратов меди, цинка и алюминия. 800 мл этого раствора, содержащего 30,3 г меди, 14,1 г цинка и 0,76 г алюминия осаждают на предварительно осажженный цинкалюминиевый наполнитель 13%-ным карбонатом натрия при температуре 70°C и pH = 7,0. Осадок промывают десятикратным по объему маточника количеством дистиллированной воды при температуре 70°C, после чего его отфильтровывают. Осадок сушат при комнатной температуре 15 часов, потом при температуре 110°C 5 часов. Прокаливают при 290 С в течение 6 часов, таблетуют, дробят до 2-3 мм и испытывают на активность. Данные испытаний приведены в таблице.

Пример 3. Для приготовления цинкалюминиевого наполнителя берут 1,66 мл раствора нитрата цинка, содержащего 295 г/л цинка смешивают с 16 мл раствора нитрата алюминия, содержащего 25,4 г/л алюминия. Осаждают как в примере 2. В полученную суспензию дозируют 800 мл раствора нитрата меди, цинка и алюминия, содержащего 30,3 г меди, 15,2 г цинка и 1,62 г алюминия. Осаждают и выделяют катализатор как в примере 2. Данные испытаний приведены в таблице.

Данные приведенные в таблице показывают, что при последовательном осаждении двух функциональных частей катализатора: цинкалюминиевого стабилизирующего наполнителя и активной медьцинковой композиции, в состав которой также входит алюминий, формируется высокоактивный и стабильный катализатор. Причем увеличение содержания алюминия в катализаторе обуславливает повышение стабильности катализатора, а уменьшение содержания алюминия в стабилизирующем наполнителе до 20% обуславливает повышение активности катализатора.

№№ примеров	Состав катализатора/ Мольное соотношение наполнителя и активной части в пересчете на оксиды	Кол-во оксидов в активной части кат-ра к общему содержанию оксидов в кат-ре, %	Содержание алюминия в наполнителе, %	Производительность кат-ра, мл/мл, час	КТУ
1	2	3	4	5	6
1		-	-	1,3	0,7
2	2CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,1ZnO · 0,1Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,9ZnO · 0,06Al ₂ O ₃)	92,9	62,5	1,4	0,8
3	2CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,03ZnO · 0,03Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,97ZnO · 0,13Al ₂ O ₃)	97,75	20	1,4	0,7

1	2	3	4	5	6
4	2CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,13ZnO · 0,13Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,87ZnO · 0,03Al ₂ O ₃)	90,9	80	1,3	0,8
5	2CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,02ZnO · 0,02Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,98ZnO · 0,14Al ₂ O ₃)	98,9	9,8	1,1	0,6
6	2CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,14ZnO · 0,14Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,86ZnO · 0,02Al ₂ O ₃)	89,8	90	1,1	0,7
7	3CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,17ZnO · 0,1Al ₂ O ₃) · · (3CuO · 0,9ZnO · 0,06Al ₂ O ₃)	94,6	62,5	1,4	0,7
8	1,5CuO · 1ZnO · 0,16Al ₂ O ₃ / (0,1ZnO · 0,1Al ₂ O ₃) · · (1,5CuO · 0,9ZnO · 0,06Al ₂ O ₃)	91,5	63,2	1,3	0,8
9	2CuO · 1ZnO · 0,25Al ₂ O ₃ / (0,15ZnO · 0,15Al ₂ O ₃) · · (2CuO · 0,9ZnO · 0,1Al ₂ O ₃)	89,2	62,7	1,3	0,8