



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51462 (13) C2
(51) МПК (2006)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
C07C 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

1

(21) 2002042737

(22) 05.04.2002

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Ляхов Володимир Пилипович, Калінченко Федір Володимирович, Лисиця Анатолій Захарович, Пантазьев Григорій Іванович, Шихалеев Олександр Єгорович, Полосіна Людмила Василівна, Толлок Віра Миколаївна, Дегтярьова Серафима Зіновіївна, Польшаков Володимир Михайлович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ "АЛВІГО-КС"

(56) UA 3395, 27.12.1994

RU 2055639 C1, 10.03.1996

RU 2100069 C1, 27.12.1997

GB 1296212, 15.11.1972

US 5254520 A, 19.10.1993

2

(57) 1. Спосіб приготування каталізатора синтезу метанолу шляхом осадження із розчинів нітратів міді, цинку і алюмінію розчином карбонату натрію при підвищеній температурі з одержанням суспензії та з наступним відокремленням осаду від розчину, його промиванням, сушінням, прожарюванням одержаної каталізаторної маси і формуванням каталізатора, який **відрізняється** тим, що після осадження одержану суспензію охолоджують до температури 40-55 °С, а промивання осаду здійснюють при температурі 40-55 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що осадження здійснюють при температурі 50-80 °С, рН 5-8.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що формування каталізатора здійснюють шляхом таблетування.

Запропонований винахід відноситься до хімічної галузі, зокрема до виробництва мідьцинкалюмінієвих каталізаторів для низькотемпературного синтезу метанолу, конверсії оксиду вуглецю та інших процесів.

Мідьцинкалюмінієвий каталізатор, містить оксид міді та носій, включаючий, по меншій мірі, один двовалентний метал (цинк) і один трьохвалентний метал (алюміній або хром), здатні утворювати змішаний оксид, який, в залежності від методу та схеми виробництва, може мати структуру типу шпінелі, в, по меншій мірі, частині оксидів носія, присутніх у вигляді шпінелі в кристалітах.

Відомий спосіб приготування мідьцинкалюмінієвого або мідьцинкхромового каталізатора синтезу метанолу шляхом осадження суміші розчинів азотнокислих солей міді, цинка та алюмінію (або хрому) розчином карбонату натрію за температури 20 - 85°C і рН 6,0 - 8,0. Одержаний осад промивають, фільтрують, сушать, прожарюють і таблетують. З метою досягнення відтворення властивостей різних партій каталізатора якість висушеного

осаду контролюють шляхом рентгенофазового і термічного аналізу. Одержання осаду у вигляді змішаного гідроксокарбонату міді, цинку та алюмінію із структурою типу гідроцинкіта - ауріхальціта забезпечує можливість відтворення властивостей різних партій каталізатора, зокрема по активності, селективності і термічній стійкості каталізатору. [1].

Але відомий спосіб оснований на контролі якості уже сухого осаду і не дозволяє якимось чином впливати на сам процес приготування каталізатора, з тим щоб одержати структуру типу гідроцинкіта - ауріхальціта

Відомі також способи приготування мідьцинкалюмінієвого каталізатора синтезу метанолу шляхом послідовного осадження із розчинів нітратів алюмінію, цинку та міді розчином карбонату натрію спочатку осаду алюмінійцинк стабілізуючої складової частини каталізатору, а потім осадження активної мідьцинк або мідьцинкалюмінієвої складової частини каталізатору. Осадження здійснюють за температури 70 - 100°C рН 6,5 - 8,0. В кінці осадження видержують величину рН в межах

(13) C2

(11) 51462

(19) UA

$7 \pm 0,5$. Одержаний осад відокремлюють від розчину, промивають за температури осадження, сушать, подрібнюють та прожарюють [2, 3].

Насипну вагу та інші механічні властивості каталізатора, наприклад зменшення усадки, у відомому способі [2] регулюють з допомогою додаткового введення розпиленних частинок оксиду алюмінію, які можуть бути введені на будь-якій стадії приготування каталізатору, наприклад в будь-який розчин, який використовують на стадії осадження, в промитий або непромитий осад або в оксиди металів, які утворюються після прожарювання каталізаторної маси.

Недоліком відомих способів є те, що всі вони у виробничих умовах не забезпечують відтворення властивостей каталізаторів різних партій, зокрема по насипній вазі та здібності до таблетування, що обумовлено очевидно змінами структури та властивостей осаду в процесі його промивання. Спосіб регулювання насипної ваги шляхом додаткового введення розпиленних частинок оксиду алюмінію обумовлює підвищення концентрації оксиду алюмінію в готовому каталізаторі, що є не доцільним. Так, згідно з інформацією наведеною в джерелі [4], підвищення концентрації оксиду алюмінію приводить до формування кислотних центрів на поверхні каталізатора і до дегідратації метанолу - продукту в диметилловий ефір з одночасним зниженням селективності процесу синтезу метанолу.

Найбільш близьким технічним рішенням до заявленого винаходу є спосіб приготування каталізатора синтезу метанолу шляхом осадження із розчинів нітратів міді, цинку і алюмінію розчином карбонату натрію при підвищеній температурі з наступним відокремленням осаду від розчину, промиванням, сушінням, прожарюванням каталізаторної маси і формуванням каталізатора.

З метою підвищення активності та міцності мідьцинкалюмінієвого каталізатора, регулювання його поверхні, в процесі осадження нерозчинних сполук алюмінію, цинка та міді з азотнокислих розчинів цих металів розчином карбоната натрію додають розчин азотнокислої солі, по меншій мірі, одного із металів IVB або VIB або VIIB підгрупи періодичної системи елементів: цирконію, молібдена, марганцю, титана. Промивання осаду здійснюють при температурі $80-100^{\circ}\text{C}$. [4].

Недоліком відомого способу є висока собівартість мідьцинкалюмінієвого каталізатора, обумовлена необхідністю модифікації каталізатору оксидами одного або більше металів IVB, VIB або VIIB підгруп періодичної системи елементів: цирконію, молібдена, марганцю, титана, з метою підвищення активності каталізатора.

В основу запропонованого винаходу поставлена задача створення такого способу виробництва мідьцинкалюмінієвого каталізатора синтезу метанолу, в якому, шляхом введення додаткової стадії та зміни умов відомої стадії процесу, забезпечується можливість зниження собівартості каталізатора з одночасним підвищенням його активності без додаткового введення модифікаторів - оксидів металів цирконію, молібдена, марганцю або титана.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі приготування каталізатора син-

тезу метанолу шляхом осадження із розчинів нітратів міді, цинку і алюмінію розчином карбонату натрію при підвищеній температурі з наступним відокремленням осаду від розчину, промиванням, сушінням, прожарюванням каталізаторної маси і формуванням каталізатора, згідно запропонованого винаходу, після осадження одержану суспензію охолоджують до температури $40-55^{\circ}\text{C}$, а промивання осаду здійснюють при температурі $40-55^{\circ}\text{C}$.

А також тим, що формування каталізатора здійснюють методом таблетування.

Запропонований спосіб приготування каталізатора забезпечує зниження собівартості каталізатора через усунення необхідності використання розчинів металів-модифікаторів з одночасним підвищенням активності мідьцинкалюмінієвого каталізатора. Активність каталізатора без введення додаткових оксидів металів цирконію, молібдена, марганцю або титана підвищується на 10-50%. Так активність мідьцинкалюмінієвого каталізатора, виготовленого запропонованим способом становить 0,5-1,1 кг метанолу на кг каталізатора за годину ($0,8-1,8\text{л/л}$ за годину), проти 0, 440-0,531кг метанолу на кг каталізатора за годину для мідьцинкалюмінієвого каталізатора виготовленого відомим способом без добавок оксидів цирконію, молібдену та марганцю.

Запропонований спосіб забезпечує досягнення практично однієї і тієї ж активності в межах 0,8-1,1 кг/кг за годину мідьцинкалюмінієвим каталізатором, виготовленим заявленим способом і каталізатором виготовленим відомим способом (4), але з добавками оксидів цирконію, молібдену та марганцю.

Запропонований спосіб дозволяє також підвищити насипну вагу готового каталізатора з $1,1\text{ кг/дм}^3$ до $1,3\text{ кг/дм}^3$, та середню міцність на роздавлювання з 2,5-3,0 до 3,5-5,6 МПа.

Зниження температури охолодження суспензії та промивання каталізаторної маси нижче 40°C , є недоцільним, тому що: по-перше, не приводить до підвищення активності каталізатора; а по-друге, збільшує енергоємність виробництва через необхідність або збільшення терміну охолодження, або зниження температури води для охолодження суспензії. Крім того, зниження температури промивання каталізаторної маси негативно впливає на відмивання каталізаторної маси від іонів натрію, що також є недоцільним.

Підвищення температури вище 55°C приводить до зниження активності каталізатора. Крім того, підвищення температури промивання вище 55°C є недоцільним з технічних причин, тому що фільтровальний матеріал -белтинг, який за звичай використовують на фільтрах у виробничих умовах, не витримує більш високих температур при наявності кислоти, яка практично завжди присутня у суспензії при виготовленні мідьцинкалюмінієвого каталізатора із азотнокислих розчинів цих металів.

Запропонований спосіб приготування каталізатора здійснюють наступним чином. Розчин нітратів міді, цинка і алюмінію і розчин карбоната натрію направляють в реактор осадження. Осадження здійснюють в реакторі періодичної або безперервної дії при температурі $50-80^{\circ}\text{C}$. Швидкість подання розчинів та їх співвідношення

вибирають таким чином, щоб підтримувати рН в межах 5,0-8,0. Одержану після осадження суспензію спочатку охолоджують до температури 40-55°C, а потім відокремлюють від розчину, наступну стадію промивання осадку здійснюють при температурі 40-55°C. Далі здійснюють сушіння, прожарювання каталізаторної маси та формування каталізатору методом таблетування.

Осадження нерозчинних сполук алюмінію, цинка та міді можна здійснювати в одну або дві фази, а саме:

- осадження нерозчинних сполук алюмінію, цинка та міді в одну фазу шляхом змішування розчину суміші азотнокислих солей алюмінію, цинка та міді з розчином осаджувача при рН 6,0-8,0;

- послідовне осадження в дві фази: спочатку осадження алюмінійцинкової стабілізуючої складової частини каталізатора шляхом змішування розчину суміші розчинів нітратів алюмінію та цинка з розчином карбонату натрію при рН 5-6, а потім осадження активної мідьцинкалюмінієвої складової частини каталізатора шляхом змішування нітратів відповідних металів з розчином карбонату натрію при рН 6-8.

Як осаджувач використовують карбонат натрію, але може бути використаний бікарбонат натрію або карбонати та бікарбонати інших лугових металів, або амонію, які розчиняються у бідістиляті (глибокообезсоленій воді).

Запропонований спосіб пояснюється прикладами.

Приклад № 1 (для порівняння). Для приготування розчину суміші розчинів нітратів в ємність заливають розчини нітрата міді, цинка та алюмінію виходячи із співвідношення в готовому каталізаторі: оксид міді:оксид цинка: оксид алюмінію рівного 2:1:0,16. Одержують розчин суміші нітратів з наступним їх вмістом, в г/дм³, у перерахунку на оксиди: оксид міді 54, оксид цинка 27, оксид алюмінію 5,3, та азотної кислоти 5-10 г/дм³. Розчин суміші нітратів заливають разом з розчином карбоната натрію (мас.частка карбоната натрію 120-140г/дм³) в реактор-осаджувач протягом 30 хвилин, підтримуючи рН 6,5-6,9 і температуру 75-70°C. В кінці осадження доводять рН до 7,0-7,5 розчином карбонату натрію та перемішують протягом 20 хвилин до встановлення постійного рН 7,05. Одержану суспензію фільтрують, промивають водою з температурою 80°C, сушать при температурі 110°C протягом 12 годин та прожарюють при температурі 300°C протягом 6 годин. В одержану каталізаторну масу додають 2% мас. графіта і таблетують.

Отримані таблетки каталізатора мають чорний колір, розмір 5х5мм, насипну вагу 1,1 кг/дм³,

міцність на роздавлювання, середня 2,5-3,0 МПа, вміст оксидів, в % мас: CuO 53,5; ZnO 26,9; Al₂O₃ 5,1, вміст натрію в перерахунку на оксид натрію - 0,29. Активність по метанолу, визначена при С = 5 МПа, температурі 220°C, об'ємній швидкості 10000год⁻¹, на синтез-газі стехіометричного складу із співвідношенням Н₂:СО = 2, СО₂ = 1,6%об., складає 0,83 л/л каталізатора за годину.

Приклад № 2. Для приготування розчину суміші розчинів нітратів в ємність заливають розчини нітратів міді, цинка та алюмінію виходячи із співвідношення в готовому каталізаторі: оксид міді: оксид цинка:оксид алюмінію рівного 2:1:0,16. Одержують розчин суміші нітратів з наступним їх вмістом, в г/дм³, у перерахунку на оксиди: оксид міді 54, оксид цинка 27, оксид алюмінію 5,3, та азотної кислоти 5-10 г/дм³. Розчин суміші нітратів заливають разом з розчином карбоната натрію (мас.частка карбоната натрію 120-140г/дм³) в реактор-осаджувач протягом 30 хвилин, підтримуючи рН 6,5-6,9 і температуру 75-70°C. В кінці осадження доводять рН до 7,0-7,5 розчином карбонату натрію та перемішують протягом 20 хвилин до встановлення постійного рН 7,05. Одержану суспензію охолоджують до температури 45-50°C, фільтрують, промивають водою з температурою 45-50°C, сушать при температурі 110°C протягом 12 годин та прожарюють при температурі 300°C протягом 6 годин. Додають 2% графіта і таблетують.

Отриманий каталізатор має наступні характеристики якості:

Зовнішній вигляд - таблетки чорного кольору, розміром 5х5мм, насипна вага 1,3кг/дм³, міцність на роздавлювання, середня 3,5-5,6 МПа, вміст оксидів, в % мас: CuO 53,5; ZnO 26,9; Al₂O₃ 5,1. Вміст натрію в перерахунку на оксид натрію - 0,29, активність по метанолу, визначена при С = 5МПа, температурі 220°C, об'ємній швидкості 10000год⁻¹, на синтез-газі стехіометричного складу із співвідношенням Н₂:СО = 2, СО₂ = 1,6%об., складає 1,6 л/л каталізатора за годину.

Джерела інформації, прийняті до уваги при експертизі:

1. Россия патент №2055639, В01J37/08,23|80, ||23|80, 103:48:, 101:30, опубл 13.03.96г.
2. Великобритания патент №1296212, В01J11|34, С07С31|06, опубл. 15.11.72г.;
3. Украина, патент №3395, В01J37|03, 23|80, опубл. 27.12.94г. Бюл. №6-1.
4. США патент №5254520, В01J23/80, опубл. 19.10.1993г (прототип).